

**Univerzita Hradec Králové**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra chemie**

# **Syntéza a charakterizace produktů kopulace diazoniových solí na 3-aminonaft-2-ol**

Bakalářská práce

Autor: Josef Škvarka  
Studijní program: B1407 Chemie  
Studijní obor: Chemie se zaměřením na vzdělávání  
Základy techniky se zaměřením na vzdělávání  
Vedoucí práce: prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc.

Hradec Králové

duben 2016

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že tato práce je mým původním autorským dílem. Veškerá literatura a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v práci řádně citovány. Tato práce nesloužila k dosažení jiného titulu.

V Hradci Králové dne 30. dubna 2016

Josef Škvarka

## **Poděkování**

Děkuji prof. Ing. Antonínu Lyčkovi, DrSc. za všestrannou a obětavou pomoc, cenné rady a připomínky při zpracování bakalářské práce.

## **Anotace**

ŠKVARKA, J. *Syntéza a charakterizace produktů kopulace diazoniových solí na 3-aminonaft-2-ol*. Hradec Králové, 2016. Bakalářská práce na Přírodovědecké fakultě Univerzity Hradec Králové. Vedoucí bakalářské práce Antonín Lyčka. 52 s.

Teoretická část se zabývá metodami přípravy azobarviv a studiem tautomerie se zaměřením na azo-hydrazonovou tautomerii a studiem azo-hydrazonové tautomerie pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  nukleární magnetické rezonance. Cílem této části je pochopení problematiky a následná aplikace v praktické části, která se zabývá přípravou produktů kopulace diazoniových solí v alkalickém a kyselém prostředí na 3-aminonaft-2-ol, měřením, přiřazením a analýzou  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spekter a jejich využití k charakterizaci látek a ke studiu azo-hydrazo tautomerie.

Klíčová slova: azobarviva, tautomerie, azo-hydrazo rovnováha, NMR

## **Annotation**

ŠKVARKA, J. *Synthesis and characterization of diazonium salt coupling products with 3-aminonaphth-2-ol*. Hradec Králové, 2016. Bachelor Thesis at Faculty of Science University of Hradec Králové. Thesis Supervisor Antonín Lyčka. 52 p.

Theoretical part deals with methods resulting in azo dyes formation and in a study of tautomerism with the orientation on azo-hydrazone tautomerism, study of azo-hydrazone tautomerism using  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  nuclear magnetic resonance. Understanding of topics and subsequent application in the practical part is the goal of this part dealing with preparation of diazonium salt coupling products with 3-aminonaphth-2-ol either in basic or acidic conditions, measurement, assignment and analysis of  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spectra and their application in characterization of these compounds and azo/hydrazone tautomerism studies.

Key words: azo dyes, tautomerism, azo hydrazone equilibrium, NMR.

## Obsah

Úvod	7
1 Teoretická část	8
1.1 Azobarviva	8
1.2 Příprava azobarviv	8
1.2.1 Diazotace	9
1.2.2 Struktura a vlastnosti diazosloučenin [5]	11
1.2.3 Kopulace	12
1.3 Struktura azobarviv	14
1.3.1 Geometrická izomerie	15
1.3.2 Azo-hydrazo tautomerie	15
1.3.3 Vliv rozpouštědla na azo-hydrazo tautomerii	17
1.3.4 Vliv sterického uspořádání na azo-hydrazo tautomerii	18
1.3.5 Vliv vodíkových můstků	20
1.4 Nukleární magnetická rezonance [13]	20
1.4.1 Interakce jaderného spinu s magnetickým polem	21
1.4.2 Konstrukce NMR spektrometru	21
1.4.3 NMR spektra	22
1.4.4 Chemické posuny [16]	22
1.4.5 Interakční konstanty	24
1.4.6 Relativní integrální intenzita	25
1.4.7 <sup>1</sup> H NMR data a azo-hydrazo tautomerie	25
1.4.8 <sup>13</sup> C NMR data a azo-hydrazo tautomerie	26
1.4.9 <sup>15</sup> N NMR data a azo-hydrazo tautomerie	27
2 Cíl práce	30
3 Experimentální část	31
3.1 Výchozí látka	31
3.1.1 3-aminonaft-2-ol	31
3.2 Připravené sloučeniny	35
3.2.1 3-Amino-4-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-2-ol	35
3.2.2 3-Amino-4-[(E)-(4-nitrofenyl)diazenyl]naftalen-2-ol	36
3.2.3 3-amino-1-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-2-ol	37
3.2.4 3-amino-1-[(E)-(4-nitrofenyl)diazenyl]naftalen-2-ol	39
3.3 NMR spektra a stanovení bodu tání	40
3.4 Výsledky a diskuse	41
Závěr	50
Seznam použité literatury	51

## Úvod

Používání barviv sahá do nejstarších dob lidské společnosti. Člověk nejprve používal minerální okry a černě. Později začal získávat přírodní barviva z rostlin, kořenů a dřev stromů, ale také z živočichů. I s těmito primitivními prostředky barvířství dosahovalo výborných výsledků. Některá přírodní barviva byla používána i po objevu syntetických barviv. Nástup syntetických barviv proběhl ve druhé polovině devatenáctého století. V této době byly objeveny diazosloučeniny a tím byla umožněna výroba azobarviv. Tato barviva obsahují azoskupinu, která je schopná za vhodných okolností participovat na azo-hydrazo tautomerii. Azo-hydrazo tautomerie závisí na mnoha okolnostech, například na rozmístění hydroxylových skupin v molekule, rozpouštědle a teplotě. Vliv polohy hydroxy skupiny buď v poloze ortho nebo para na azo-hydrazo tautomerii byl již detailně studován.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Azobarviva

Azobarviva jsou jednou z nejrozšířenějších a nejdůležitějších skupin vyráběných barviv. Největší uplatnění azobarviv je v textilním průmyslu a při výrobě nátěrových hmot. Za dobu používání těchto barviv bylo vyvinuto více jak tisíc používaných látek. Tato barviva svojí barevností pokrývají téměř celou odstínovou stupnici. Lze je, mimo jiné, využívat k barvení jak přírodních tak syntetických vláken. Dále lze tato barviva použít k barvení papíru, plastů, kůží a podobně.[1]

Azobarviva se v přírodě nevyskytují, všechna jsou získávána výhradně syntetickými cestami. V molekule barviva je vždy přítomna alespoň jedna azoskupina – N = N –.[1] Barevnost těchto sloučenin je způsobena rozsáhlým konjugovaným systémem  $\pi$ -elektronů aromatických substituentů na azoskupině, který absorbuje elektromagnetické záření z viditelné oblasti světla.[2]

## 1.2 Příprava azobarviv

Azobarviva se připravují nejčastěji diazotací primárních aminů, obvykle aromatických a následnou kopulací získaných diazoniových solí s aromatickými nebo heteroaromatickými sloučeninami. Výchozími látkami kopulační reakce jsou zpravidla hydroxyderiváty nebo aminoderiváty. Tyto sloučeniny jsou běžně nazývány pasívními komponentami.[1]

Podle Šrámka a Filipiho se azobarviva dají dále připravit těmito reakcemi: [1]

- a) reakcí chinonu s aromatickými hydraziny
- b) redukcí některých aromatických nitrosloučenin v alkalickém prostředí
- c) opatrnou oxidací aminoderivátů
- d) kondenzací aromatických nitrososloučenin s primárními aromatickými aminy
- e) kondenzací aromatických nitrosloučenin s aminy v alkalickém prostředí



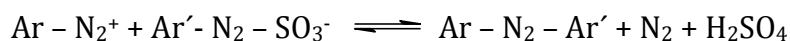
Obdobně přípravu azosloučenin popisuje i H. Zollinger, který uvádí navíc i další, méně obvyklé postupy syntézy azosloučenin. Tyto méně používané postupy jsou využívány pouze ve specifických případech a nelze je tudíž použít k přípravě všech azosloučenin.[3]

První zmíněnou reakcí je reakce chinonu s aromatickým hydrazinem. Tuto reakci poprvé popsali v roce 1884 Zincke a Bindewald. Zjistili, že 4-(fenylazo)naftalen-1-ol lze připravit z 1,4-naftochinonu a fenylhydrazinu. Tato reakce je důležitá pro syntézu určitých nesnadno dostupných hydroxyazosloučenin (např. 2-(fenylazo)naftalen-1-ol) a pro výklad hydroxy-azo a keto-hydrazo tautomerie.[3]

Redukce aromatických nitrosloúčenin v alkalickém prostředí byla první reakcí, kterou byl připraven azobenzen (1,2-difenyldiazen) téměř v kvantitativním výtěžku již v roce 1834, tedy více než dvacet let před objevem diazosloúčenin. Alkalické prostředí bylo zajištěno hydroxidem draselným, rozpuštěným v alkoholu. Jako redukční činidlo byla použita glukóza a cínaté soli. Tato reakce za určitých podmínek nevedla, jak by se dalo očekávat, na produkty ve formě hydrazinů, ale na deriváty azobenzenu.[3]

Při kondenzaci aromatických nitrosloúčenin s aromatickými aminy v alkalickém prostředí není k získání výsledného produktu zapotřebí srážecího činidla, v tomto případě glukosy. Touto reakcí lze připravit azo, nebo azoxy sloučeniny.[3]

Další možnou metodou přípravy azosloúčenin, které nemají žádné elektron donorové substituenty, je metoda podle Sufulla a Dittmera. Zde se nechá diazoniový iont reagovat s diazosulfonátem dle rovnice:

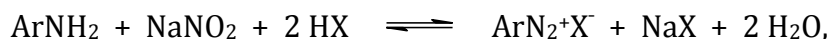


Zřídka využívanou metodou přípravy azosloúčenin je Martynův tepelný rozklad aminů v přítomnosti nitrobenzenu a hydroxidu sodného nebo reakce diazoniových solí s aromatickými Grignardovými činidly. [3]

### 1.2.1 Diazotace

Diazotace je reakcí primárního aminu s kyselinou dusitou za vzniku arendiazoniových solí. [2] Kyselina dusitá, vzhledem k tomu, že je nestálá, se

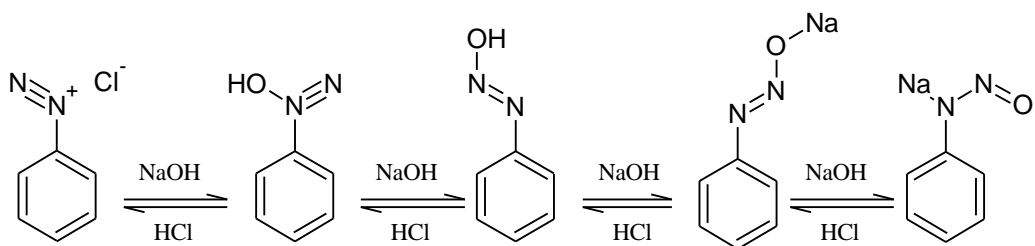
připravuje až v reakční směsi, a to reakcí dusitanu sodného se silnou minerální kyselinou. Obvykle se jako silná minerální kyselina používá kyselina chlorovodíková, případně kyselina sírová. Ostatní kyseliny se používají v ojedinělých případech. Obecný průběh diazotace se vyjadřuje rovnicí:



kde X je Cl, Br, HSO<sub>4</sub>, apod. [4]

Při diazotaci aminů odvozených od benzenu, tj. anilinu atd., probíhá diazotace snadno a hladce. Poměr látek při této reakci ne zcela úplně odpovídá obecné rovnici diazotace, ale používá se nadbytek silné minerální kyseliny, jenž zajišťuje po celou dobu diazotace stabilní silně kyselé pH. Jako příklad je možno uvést diazotaci anilinu v prostředí kyseliny chlorovodíkové, kdy se na 1 mol anilinu a na 1 mol dusitanu sodného přidá nikoli 2 moly kyseliny chlorovodíkové, ale 2,2–2,3 molu kyseliny chlorovodíkové. [4] Z celkového množství kyseliny chlorovodíkové se jeden mol spotřebuje na přeměnu dusitanu sodného na kyselinu dusitou a chlorid sodný. Druhý mol se spotřebuje při vzniku arendiazoniové soli. A zbylých 0,2–0,3 mol kyseliny zajišťuje kyselé pH v průběhu diazotace. Kyselé pH v průběhu celé reakce zabraňuje tvorbě diazoaminosloučenin a celkově zvyšuje stálost diazoniové soli [4]. Rychlost diazotace závisí na rozpustnosti výchozích aminů v prostředí volných minerálních kyselin. Aminy odvozené od benzenu tj. anilin atd., jejichž soli jsou ve vodném prostředí dobře rozpustné, diazotují snadno a rychle. Ve vodě špatně rozpustné aminy diazotují pomalu, proto se při diazotaci tyto sloučeniny zahřívají.

Diazosloučeniny existují v několika formách. Jednotlivé formy mohou přecházet jedna v druhou při změně kyselosti reakčního prostředí, jak je znázorněno v obrázku číslo 1. V případě, že změním prostředí, ve kterém se nachází diazoniová sůl na zásadité, bude diazoniová sůl přecházet na diazotát.



**Obrázek 1:** Vliv pH prostředí na diazosloučeninu

Pokud bude v roztoku nadbytek hydroxidu sodného, může diazoniová sůl přejít až na nitrosamin. Působením kyseliny je průběh přechodu opačný. Nitrosaminy jsou stálé a nelze je kopulovat.[4]

Diazotuje se obvykle ve vodném prostředí za nízkých teplot. Jako chladicí medium se používá led, který je možno přidat i do reakční směsi. Praktické provedení diazotace se skládá ze tří kroků:

- a) rozpuštění aminu, případně jeho převedení na ve vodě rozpustnou sůl
- b) uvolnění kyseliny dusité
- c) vlastní diazotace

### 1.2.2 Struktura a vlastnosti diazosloučenin [5]

Výsledným produktem diazotační reakce je diazoniový kationt  $[\text{Ar-N}\equiv\text{N}]^+$ . Kladný náboj na tomto kationtu není soustředěn ani na jednom dusíkovém atomu. Dusíkové atomy jsou navázány na aromatické zbytky uhlovodíků, kladný náboj je rovnoměrně rozprostřen na oba tyto dusíky. Velikost tohoto kladného náboje závisí na polohách a na typech substituentů, které jsou navázány na aromatickém jádře. Jsou-li tyto substituenty elektron akceptorové, ochuzují aromatické jádro o elektrony a tím stabilizují a zesilují kladný náboj na krajním atomu dusíku. Příčinou elektrofilních vlastností krajního atomu dusíku v azoskupině je jeho zeslabená elektronová hustota.

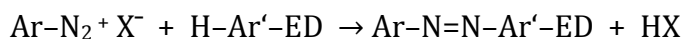
Stálost diazosloučenin závisí na charakteru substituentů a na pH prostředí. Zatímco elektron donorové substituenty stálost diazosloučenin snižují, elektron akceptorové substituenty stálost těchto sloučenin zvyšují.

Diazosloučeniny je možno rozdělit do tří skupin v závislosti na pH prostředí.

- První skupinu tvoří diazosloučeniny s elektron akceptorovými substituenty, které jsou stabilní v kyselém a alkalickém prostředí, jejich stabilita výrazně klesá v neutrálním prostředí. Zástupcem této skupiny může být p-nitroanilin.
- Druhou skupinu představují sloučeniny, které jsou stálé v kyselém a neutrálním prostředí a v alkalickém prostředí se jejich stálost nezvyšuje jako u zástupců předchozí skupiny. Zástupcem této skupiny je například 5-chlortoluidin.
- Třetí skupinu tvoří sloučeniny, jejichž stabilita je nízká ve všech prostředích. Zástupcem této skupiny je aminoazobenzen.

### 1.2.3 Kopulace

Kopulační reakci lze obecně zapsat takto:



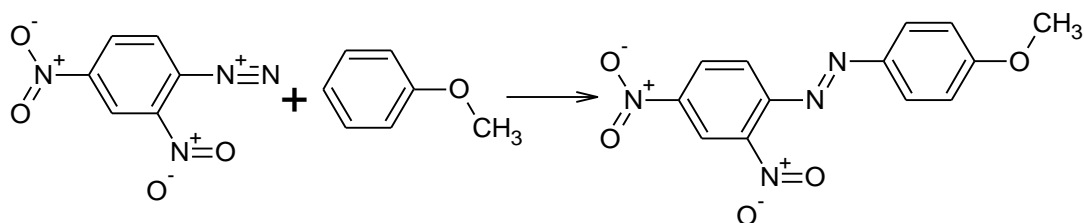
kde X = Cl, HSO<sub>4</sub> apod. Jako nukleofily se obvykle využívají různě substituované naftoly, fenoly, naftylaminy, aktivované methylenové skupiny a některé heterocykly. Tyto sloučeniny se v případě kopulací označují jako pasivní komponenty.[1]

Kopulační reakce lze zařadit mezi elektrofilní substituce. Při těchto reakcích je elektrofilem diazoniový kationt (aktivní komponenta) a jako nukleofil (pasivní komponenta) se obvykle používá aromatická, případně heterocyklická sloučenina, která je obvykle aktivována silnými substituenty první třídy (OH, NH<sub>2</sub>, N(R)<sub>2</sub>). Obdobně je tomu i při kopulaci, kdy činidlem je aryldiazoniový kationt, který bude vstupovat obvykle hlavně do polohy para na substrátu. V případě, že pasivní komponentou bude amin, do reakční směsi se přidává octan sodný tak, aby pH bylo slabě kyselé. Kopulace aminů v silně kyselém prostředí neprobíhá. Obdobně je tomu i při kopulaci naftolů a fenolů, kdy je pH reakční směsi upraveno na mírně alkalické. V silně alkalickém prostředí by reakce neproběhla. Pokud je pasivní komponentou fenol nebo naftol, tak je optimální pH pro kopulaci 5–8, u aminů je optimální rozmezí pH 2–6. Pokud při kopulaci budeme pH udržovat při uváděných horních hranicích, v případě fenolů bude do reakce vstupovat fenolátový aniont, v případě

aminů bude do reakce vstupovat volný amin. Jak fenolátový aniont, tak volný amin vlivem pozitivního indukčního efektu v případě fenolátového aniontu, tak pozitivního mezomerního efektu v případě aminoskupin je velmi vhodným substrátem pro elektrofilní substituci.[6]

Fenoly nelze kopulovat v silně alkalickém prostředí vzhledem k tomu, že diazoniová sůl tvoří diazotát, který již nekopuluje. Tento diazotát vzniká nejprve jako *syn*-diazotát, který pak přechází na energeticky výhodnější uspořádání ve formě *anti*-diazotátu.

Fenol kopuluje s benzendiazonium chloridem v mírně alkalickém prostředí. Zatímco fenylmetyleter za obdobných podmínek nekopuluje. Na tomto příkladu je vidět různá reaktivita methoxylové a hydroxylové skupiny při aromatických elektrofilních substitucích. Zřejmá je velká reaktivita hydroxylové skupiny oproti menší reaktivitě methoxylové skupiny. Pokud chceme dosáhnout kopulační reakce s málo aktivní pasivní komponentou, pak je nutné zvýšit reaktivitu diazoniové soli. Toho dosáhneme vhodnou substitucí elektronegativními skupinami. Příkladem takovéto elektronegativní skupiny je nitroskupina. Ukázkou reakce, kde se tohoto efektu využívá, je kopulace anisolů s 2,4-dinitrobenzodiazoniumchloridem, která je znázorněna na obrázku číslo 2.[6]

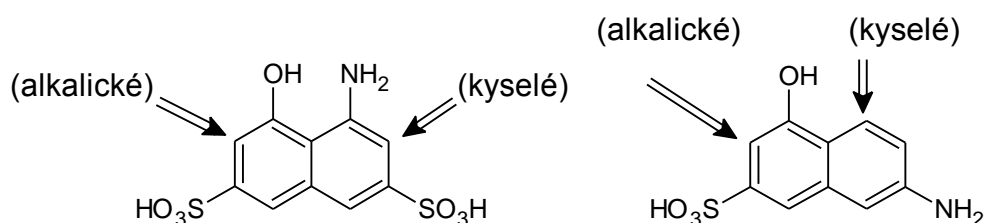


**Obrázek 2:** Kopulační reakce anisolu s 2,4-iniitrobenzodiazonium chloridem [6]

Další možností, jak provést kopulační reakci, je nahrazení diazoniových solí tetrafluoroboráty. Tetrafluoroboráty jsou reaktivnější než diazoniové soli a lze s nimi kopulovat i takové pasivní komponenty (naftoly), které za standartních podmínek nelze nakopulovat běžnými diazoniovými solemi ve vodném prostředí. Těmto reakcím napomáhá také to, že mohou být prováděny v iontových kapalinách, které jsou obvykle dobrými rozpouštědly pro mnoho organických i anorganických sloučenin a umožňují neobvyklé kombinace činidel, která mohou být uvedena do stejné fáze. Jako iontovou kapalinu lze použít N-alkylpyridiniové soli. Jako příklad

reakce v iontové kapalině je možno uvést syntézu methyloranže, která v iontové kapalině probíhá při pouhém smíchání dvou reakčních složek. Sraženina diazoniové soli se nechá reagovat s N,N-dimethylanilinem, tím se získá methyloranž. Je obecně známo, že aromatické aminy podléhají kopulačním reakcím s diazoniovými solemi v neutrálním, případně mírně kyselém prostředí ve vodě. V případě provedení této reakce v iontové kapalině s tetrafluoroboráty místo s diazoninovou solí a při nahrazení naft-1-olu a naft-2-olu jeho sodnou solí lze uvést, že reakce s tetrafluoroboráty v iontové kapalině proběhla rychleji. [7]

Na časový průběh reakce má vliv charakter aktivní a pasivní komponenty, včetně sterického uspořádání molekul. Na rychlost a průběh reakce má vliv také teplota, ale vliv teploty na kopulační reakci není tak zásadní jako při diazotačních reakcích. Při kopulaci na různě substituovaný naftalen má zásadní vliv pH prováděné reakce na preferovanou polohu. Tento jev je poměrně výrazný u aminonaftolů, které je možno kopulovat do dvou různých preferovaných pozic, a to podle hodnoty pH prováděné reakce, při kopulaci v kyselém prostředí je řídící skupinou aminoskupina a při kopulaci v alkalickém prostředí je řídící skupinou hydroxyskupina, jak je znázorněno na obrázku číslo 3. [8]



**Obrázek 3:** Upřednostňované pozice kopulace v závislosti na pH prostředí [8]

### 1.3 Struktura azobarviv

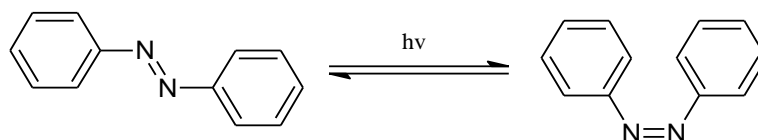
Azobarviva jsou chemické látky, které obsahují vždy azoskupinu navázanou na konjugované aromatické, případně heteroaromatické cykly. Azoskupina – N = N – obsažená v azobarvivech může poskytnout dva typy izomerie, a to:

- a) geometrickou isomerii
- b) azo-hydrazo tautomerii.

Od těchto forem látek obsahujících azoskupinu se odvozují některé z jejich vlastností.

### 1.3.1 Geometrická izomerie

Geometrickou izomerii způsobuje omezená možnost rotace azoskupiny okolo její dvojné vazby a tato skupina je v hybridizaci  $sp^2$ . Takovéto molekuly se obvykle vyskytují v energeticky výhodnější, tedy i stabilnější *trans* (E) formě. Jako příklad molekuly, u které probíhá přechod z jedné izomerní formy na druhou izomerní formu, lze uvést molekulu azobenzenu, jejíž izomerní formy jsou znázorněny na obrázku číslo 4.



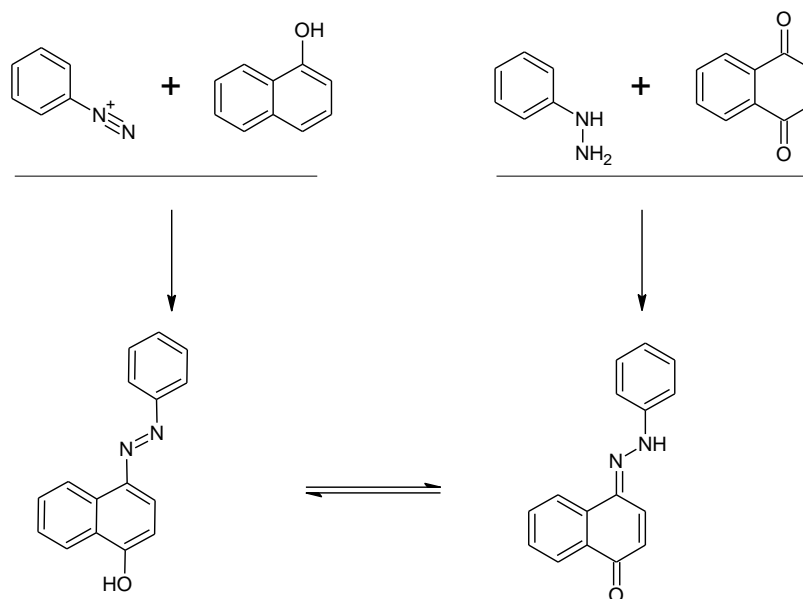
**Obrázek 4:** Dvě možné izomerní formy azobenzenu (*trans* (E) and *cis* (Z))

Azobenzen je možno považovat za nejjednodušší příklad geometrické izomerie u azoslučenin. Tato molekula je mateřským systémem, na kterém jsou založeny struktury téměř všech monoazobarviv. Tyto sloučeniny se za normálních podmínek vyskytují ve formě *trans* (E)-izomerů. V pevném stavu jsou tyto sloučeniny v planárním uspořádání. Na změnu geometrické izomerie má nejčastěji vliv UV záření, ale i další podněty, např. teplota, druh rozpouštědla. Jednotlivé izomery jsou v některých případech tak stabilní, že je lze izolovat v čisté formě. Odlišné vlastnosti jednotlivých izomerních forem jsou důvodem, proč řešíme tyto strukturní otázky. Změny struktury barviv se projevují v jejich nestálobarevnosti při jejich vystavování dlouhodobějším vlivům UV záření a teploty, jak již bylo zmíněno výše. Uváděné vlivy způsobují nestálobarevnost a drobné odchylky od původních odstínů těchto barviv.[9] Drobné rozdíly *cis* a *trans* izomerů lze velmi dobře zaznamenat pomocí NMR.

### 1.3.2 Azo-hydrazo tautomerie

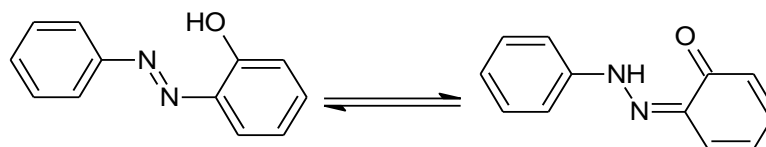
Zincke a Bindewald již v roce 1884 získali **stejný produkt dvěma různými reakcemi**, které jsou znázorněny na obrázku číslo 5. Kopulací benzendiazoniumchloridu s 1-naftolem a kondenzací fenyldiazonu s 1,4-naftochinonem. Předpokládaným produktem v prvním případě je azoslučenina, ve druhém případě pak hydrazoslučenina. Bylo ale experimentálně zjištěno, že tyto **rozdílné reakce poskytují stejný produkt**, tudíž mezi produkty

těchto dvou reakcí existuje **dynamická rovnováha**, tedy tautomerie. Tyto výsledky odstartovaly další výzkum na toto téma. [9]



**Obrázek 5:** Soubor reakcí dokazujících existenci azo-hydrazo tautomerie.

V důsledku objevení azo-hydrazotautomerie začala být studována hydroxyazobarviva a především ta, která mají hydroxy skupinu umístěnou v poloze *ortho* a *para* vůči azoskupině. Pokud je hydroxy skupina umístěna v poloze *para* vůči azoskupině, je tato skupina obvykle schopna tvořit intramolekulární vodíkový můstek, jímž se stabilizuje (E)-izomer a zároveň brání tvorbě (Z)-izomeru. Na obrázku číslo 6 jsou dva izomery *ortho*-hydroxyazobarviva 2-fenylazofenolu, pro které byly počítány rezonanční energie.



**Obrázek 6:** Azo-hydrazo tautomerie u *ortho*-hydroxyazobarviv

Bylo zjištěno, že azo forma (108 kJ/mol) je stabilnější než hydrazo forma, která je méně stabilní (134 kJ/mol).[9]

Hydrazo forma je méně stabilní vzhledem k tomu, že je v ní porušena dokonalá rezonance dvojných vazeb na aromatickém jádře. Zánik této rezonance jejím porušením nevykompenzuje ani výhodnější uspořádání funkčních skupin. [10] Pokud rozšíříme aromatickou strukturu o další aromatické kruhy, např.



naftalenovým skeletem, rezonance v hydrazo formě zanikne pouze částečně. Toto tvrzení nelze zobecnit na všechny azosloučeniny, které mají ve své struktuře kondenzované benzenové kruhy. Jako příklad takovéto sloučeniny lze uvést 3-fenylazonaft-2-ol, který existuje převážně v azo formě, protože v hydrazo formě je aromatický systém narušen, a tudíž pozbývá své stabilizační účinky v molekule. [10]. Oproti tomu 1-fenylazonaft-2-ol bude existovat převážně v hydrazoformě. [11] V případě hydroxyderivátů anthracenu existují kopulační produkty výhradně v hydrazonových formách. Mezi takovéto látky lze zařadit 1,2-antrachinon-1-fenylhydrazon a 1,2-antrachinon-2-fenylhydrazon a to díky podobnosti jejich  $^{15}\text{N}$  chemických posunů, které jsou velmi podobné modelovým sloučeninám. Pro tyto látky byla stanovena interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ . Následně byla vypočítána procenta zastoupení hydrazonové formy, která se v závislosti na teplotě pohybovala mezi 94,6 až 98 %. Chemické posuny na dusíku  $^{15}\text{N}_\beta$  při 240 a 270K v 1,4-antrachinon-1-fenylhydrazonu jsou větší než v modelové sloučenině. Jako modelové sloučeniny zde bylo použito 3-metyl-1-fenylpyrazolu-4,5-dion-fenylhydrazonu. Stanovení přesného procentuálního zastoupení hydrazo formy je náročné a to zejména v případech, kdy je zastoupení hydrazo formy blízké 100 %, příp. pokud je blízké 0 % [12], protože se používají rozdílné modelové systémy pro čistou azo a čistou hydrazo formu. Nejedná se tedy o matematicky exaktní výpočet, ale o velmi kvalifikovaný odhad.

### 1.3.3 Vliv rozpouštědla na azo-hydrazo tautomerii

Poměr azo a hydrazo formy ve sloučenině je ovlivněn povahou rozpouštědla. Polární rozpouštědla podporují vznik hydrazo formy a nepolární rozpouštědla podporují vznik azo formy. [9]. Novější poznatky ukazují, že vliv na to, zda bude sloučenina v azo nebo hydrazo formě, má kromě polaritry rozpouštědla také molekulová stavba a prostorové uspořádání rozpouštědla. Z toho plyne, že hydrazonové formy se obvykle vyskytují v rozpouštědlech s trojrozměrnou strukturou, zatímco azo formy barviv se obvykle vyskytují v rozpouštědlech s planární strukturou, případně v rozpouštědlech, která strukturu nemají. Do skupiny rozpouštědel s prostorovou strukturou lze zařadit vodu, formaldehyd a kyselinu octovou. Naopak do skupiny rozpouštědel s planární strukturou, příp. bez struktury je možno zařadit pyridin, nižší alkoholy a uhlovodíky.[9]

### 1.3.4 Vliv sterického uspořádání na azo-hydrazo tautomerii

Zavedením substituentů do polohy *orto* na benzenovém kruhu se usnadňuje tvorba hydrazo formy. Na hydrazo formu mohou mít destabilizující vliv silně polární rozpouštědla, která mají tu vlastnost, že tvoří vodíkové vazby. Pokud je v molekule přítomna hydroxy skupina, poté i v polárním rozpouštědle dá sloučenina přednost azo formě.[9]

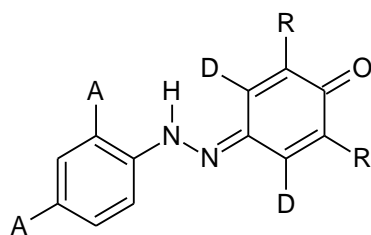
Pokud bude substituent v poloze *orto* schopen tvořit intramolekulární vodíkový můstek s vodíkem ve formě hydrazo, pak bude převládající tautomerní forma nezávislá na rozpouštědle (intramolekulární vodíková vazba).[9]

Elektron akceptorové skupiny (obzvláště nitro skupina) způsobují nárůst podílu hydrazo formy a elektron donorové skupiny způsobují nárůst podílu azo formy. Elektron donorové efekty způsobené těmito skupinami mohou být tak silné, a to především v případě *p*-substituovaných derivátů, že mohou převážit i nad vlivy rozpouštědel. Z toho plyne, že přítomnost *p*-nitroskupiny v barvivo způsobí, že barvivo se převážně nachází v hydrazo formě ve všech rozpouštědlech, zatímco *p*-methoxy skupina stabilizuje azo formu.[9]

V určitých případech, zejména u sloučenin odvozených od azobenzenu, lze ovlivnit azo/hydrazo formy výsledného produktu. Toto ovlivnění lze provést navázáním vhodných skupin na určité polohy, a to tak, aby kombinace elektronových efektů, sterických efektů a vodíkových vazeb byla schopna zajistit potřebnou stabilitu dané molekule, to znamená vykompenzovat ztrátu aromatického systému. [9]

*Ortho-* a *para-* hydroxyazobenzeny existují převážně jako pravé azo sloučeniny. Tento jev, jak již bylo zmíněno, zapříčiňuje mnohem větší termodynamická stabilita azo formy ve srovnání s hydrazo formou. Tyto sloučeniny se v hydrazo formě vyskytují pouze tehdy, pokud kombinace sterických efektů, intramolekulárních vodíkových vazeb a elektronových efektů dokáže zajistit potřebnou stabilitu, kterou u azo analogů těchto sloučenin poskytuje aromatické jádro.[9]

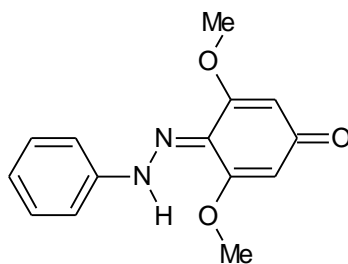
Tyto možnosti kompenzace ztráty aromatického systému a tím i ztráty stability celé molekuly, respektive její části, lze shrnout následovně.[9]



**Obrázek 7:** Vliv substituentů na azo-hydrazo tautomerii

První z možností je, že v poloze *meta* oproti azo skupině se nachází objemná alkylová skupina R. Příkladem takovéto stericky objemné skupiny může být například *tert*-butyl. V této sloučenině je přednostně tvořena hydrazo forma, avšak podíl azo formy je zvyšován sterickou interakcí mezi objemnými *tert*-butylovými skupinami a hydroxylovou skupinou. Obdobně jako u azonaftolů přítomnost elektron akceptorové skupiny zvyšuje podíl hydrazo formy, tak přítomnost elektron donorové skupiny zvyšuje obsah azo formy. [9]

Druhou možností je přítomnost elektron donorové skupiny D v poloze *orto* k azo skupině, a to obzvláště je-li tato skupina D schopna tvořit intramolekulární vodíkové vazby. Jako zástupce této skupiny látek lze prohlásit dimethoxy barvivo (Obrázek 8). V tomto případě methylové skupiny stabilizují hydrazo tautomer tím, že vytvářejí intramolekulární vodíkovou vazbu. Tyto efekty jsou tak výrazné že sloučenina existuje převážně v hydrazo formě. [9]



**Obrázek 8:** Příklad azobarviva obsahujícího dimethoxyskupiny

Třetí možností je umístění elektron akceptorové skupiny A do polohy *para*, obzvláště je-li tato skupina schopna tvořit intramolekulární vodíkové vazby. Mezi barviva, u kterých se tento efekt uplatňuje, patří dinitroazofenolová barviva. V těchto sloučeninách je tento efekt pozorován především v situacích, kdy je hydroxylová skupina obklopena dvěma alkylovými skupinami v poloze *ortho*. V tomto případě je také důležité, zda skupina, která se nachází v poloze *ortho* vůči

azo skupině, je schopna tvořit intramolekulární vodíkové vazby. Pokud ano, bude převažovat hydrazo forma nad azo formou. Celý význam nitroskupiny v poloze orto vůči azo skupině spočívá ve stabilizaci hydrazo formy, která je vytvořena intramolekulární vodíkovou vazbou. [9]

### 1.3.5 Vliv vodíkových můstků

Neopomenutelný význam má vznik intermolekulárních vodíkových můstků mezi molekulou barviva a rozpouštědlem. Uvnitř molekuly mohou vznikat intramolekulární vodíkové můstky, které obvykle nevznikají u *para*-hydroxyazobarviv. Pokud je u *para*-hydroxyazobarviv v aromatické části molekuly přítomen heteroatom, pak obvykle mezi tímto heteroatomem a hydroxy skupinou v poloze *para*- vzniká intramolekulární vodíkový můstek. V případě, že je hydroxy skupina v poloze *ortho*- vůči azo skupině, jako např. v 1-fenylazonaft-2-olu a 2-fenylazonaft-1-olu, které ve svých strukturních uspořádáních preferují hydrazo formu, tak převaha hydrazo formy je způsobena tím, že tato forma je energeticky výhodnější než azo forma a navíc je stabilizována intramolekulárním vodíkovým můstkem. [9]

## 1.4 Nukleární magnetická rezonance [13]

Pro nukleární magnetickou rezonanci se používá zkratka NMR. Jedná se o analytickou metodu, která je založena na absorpci radiofrekvenčního záření vzorkem, který je umístěn v silném magnetickém poli. V NMR spektru jsou signály, které poskytují informace o struktuře a prostorovém uspořádání zkoumaných látek. Tuto metodu lze uplatnit pro anorganické, organické i organokovové sloučeniny a to jak pro nízkomolekulární látky, tak pro studium struktury makromolekulárních látek.

Již z názvu je patrné, že NMR spektroskopie se zabývá chováním izotopů atomů v silném magnetickém poli. Existují izotopy, které neposkytují NMR signály, a jsou to takové izotopy, které mají atomové a nukleonové číslo sudé (např.  $^{12}\text{C}$  a  $^{16}\text{O}$ ). Pokud je alespoň jedno z dvojice atomové a nukleonové číslo liché, lze u takového izotopu měřit NMR spektrum. O vzhledu NMR spektra rozhoduje spinové číslo  $I$ . Pokud je spinové číslo  $I$  rovno  $\frac{1}{2}$ , jsou obvykle signály úzké a lze pozorovat odpovídající interakční konstanty. Pro organického chemika je důležité, že tuto hodnotu spinového kvantového čísla má i nejčastěji zkoumaný vodík  $^1\text{H}$ , dále izotopy  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$ . Jádra se spinovým kvantovým číslem větším než  $\frac{1}{2}$ , jakými jsou např.  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$

a  $^{17}\text{O}$ , NMR spektra sice poskytují, ale signály v těchto spektrech jsou obecně velmi široké vzhledem k existenci kvadrupólového efektu.

#### **1.4.1 Interakce jaderného spinu s magnetickým polem**

V základním stavu, tedy před začátkem působení magnetického pole, jsou spiny uspořádány náhodně a mají stejnou energii. Pokud se na spiny působí vnějším magnetickým polem, tak se rozdělí na dvě hladiny. Hladina s nižší energií bude mít mírný nadbytek spinů oproti hladině s vyšší energií. Čím je vnější magnetické pole silnější, tím je rozdíl mezi těmito hladinami výraznější. Takto rozštěpený spinový systém je ozařován radiofrekvenčním zářením a dochází k absorpci energie a excitaci jednotlivých spinů do vyšší energetické hladiny.[14] Jádru, které má spin  $\frac{1}{2}$  – např.  $^1\text{H}$  – má dvě různé energetické hladiny. Jádra, která jsou přítomna na nižší energetické hladině, mohou absorpcí energie (ozařováním krátkými intenzivními pulzy řádové v jednotkách mikrosekund) přejít do stavu s větší energií. Po skončení pulzů se snímá emise záření (FID) v časové doméně. Důsledkem je ustavení rovnováhy podle Boltzmannova rozložení. Poté je možné pulz/y znovu opakovat a koherentně ukládat do paměti počítače. Následuje Fourierova transformace, která převádí data z časové domény do domény frekvenční a získá se tak NMR spektrum jako závislost intenzity na frekvenci. Poměr signál/šum vzrůstá s druhou odmocninou z počtu pulzů, což znamená, že např. poměr signál/šum po sto pulzech je desetkrát větší oproti poměru signál/šum po jednom pulzu. Šířka signálu nepřímo úměrně souvisí s relaxačními procesy, které jsou u kapalin a roztoků poměrně dlouhé. Z toho vyplývá, že šířky signálů jsou naopak velmi úzké.[13]

#### **1.4.2 Konstrukce NMR spektrometru**

Pro co nejvyšší přesnost a citlivost signálu v NMR je třeba použít co nejsilnější magnetické pole. Toto pole je získáváno prostřednictvím supravodivých materiálů, tj. materiálů bez ohmického odporu. Supravodič pro svůj provoz vyžaduje velmi nízkou teplotu. Z tohoto důvodu je cívka generující magnetické pole ponořena do kapalného helia. Cívku tvoří několik tisíc závitů, kterými teče proud v řádech stovek ampér. Vzhledem k tomu, že cívka je ze supravodivého materiálu, stačí jí nabít jednou a poté zůstává nabitá i po dobu několika let, ale po celou tuto dobu musí být udržována na teplotě kapalného helia.[14]

Magnet je nejdůležitější částí NMR spektrometru. Kromě něj je potřeba pro měření NMR spekter ještě sonda. Do sondy se vkládá vzorek, v sondě jsou přítomny dvě cívky. Jedna přísluší vysílači a druhá přísluší přijímači. Cívka přijímače je kolmá k magnetickému poli a zároveň je kolmá k cívce vysílače. Při absorpci energie jádru zkoumané látky a jejich přechodu na vyšší energetickou hladinu je zaznamenáván pokles napětí na cívce přijímače. Toto napětí je následně zesíleno a převedeno na odpovídající signál.[13] Moderní NMR spektrometry jsou plně digitalizované a veškeré činnosti jsou ovládány počítačem. [14]

### 1.4.3 NMR spektra

NMR spektroskopii lze využívat pro strukturní účely, protože každá částice má svůj magnetický obal, který do určité míry odstiňuje vnější magnetické pole. To, jak moc bude elektronový obal odstiňovat magnetické pole, závisí na jeho stavbě, která je dána chemickou strukturou látky. Aby bylo dosaženo rezonanční frekvence, musí být vnější magnetické pole lokálně zvětšeno nebo zmenšeno, a to podle vnitřního uspořádání atomů látky. Interpretace NMR spekter je založena na srovnání pozic signálů na ose frekvence vztažená vůči signálu standardu. Z tohoto srovnání je možno definovat chemický posun  $\delta$ , který je definován jako výše uvedený rozdíl frekvencí dělen základní frekvencí a který má obvykle první nenulovou číslici na šestém desetinném místě. Z tohoto důvodu se hodnota chemického posunu  $\delta$  násobí koeficientem  $10^6$  a výsledná bezrozměrná veličina se proto uvádí v ppm (parts per million). [13] Hodnoty chemického posunu  $\delta$  klesají se stíněním jader. Stínění jader závisí na dvou základních faktorech, a to na umístění jádra v molekule a na způsobu jeho vazby. Hodnoty chemických posunů rovněž závisejí na použitém rozpouštědle, koncentraci a na přítomnosti nečistot. [15]

### 1.4.4 Chemické posuny [16]

Magnetické momenty jader interagují s místním magnetickým polem. Místní magnetické pole nelze ztotožňovat s vnějším magnetickým polem, a to vzhledem k tomu, že vnější magnetické pole způsobuje moment hybnosti elektronových orbitalů. Tento moment hybnosti způsobený vnějším magnetickým polem vyvolává na jádře další (lokální) magnetické pole, které je úměrné vnějšímu magnetickému poli, ale oproti němu je malé. Toto magnetické pole, které působí na jádře, se nazývá přídatným magnetickým polem.

Bezrozměrná veličina  $\sigma$  se v tomto případě označuje jako stínící konstanta. Stínící konstanta vyjadřuje schopnost jádra indukovat elektrický proud prostřednictvím elektronů v molekule a tím ovlivňovat výsledné magnetické pole. Toto výsledné magnetické pole, které působí na jádro, je ovlivněno uspořádáním elektronů na daném magnetickém jádře. Z tohoto tvrzení vyplývá, že jádra v různých skupinách mohou mít různé stínící konstanty.

Celkové lokální magnetické pole se skládá z přídavného magnetického pole  $\Delta B$  a magnetického pole jádra  $B_0$ . Pro jádra s různým okolím se liší tzv. Larmorovy frekvence. Pokud mají jádra téhož prvku v molekule různé sousední atomy, pak budou mít i odlišné Larmorovy frekvence. Jednotlivé frekvence lze vyjádřit pomocí empirické veličiny, kterou lze odvodit z rozdílu mezi rezonanční frekvencí zkoumaného jádra a rezonanční frekvencí standardu. Takto odvozená empirická veličina se nazývá chemickým posunem  $\delta$ . Jako standardů pro protony a uhlíky se obvykle používá tetramethylsilanu, jehož použití je poměrně výhodné vzhledem k tomu, že jeho molekula je nereaktivní, obsahuje 12 valenčních elektronů, je dobře rozpustný v řadě rozpouštědel a rezonuje při nízké frekvenci.

Pokud se stínící konstanta  $\sigma$  zvětšuje, pak se chemický posun  $\delta$  zmenšuje. Jádra, která mají velký chemický posun, lze označit jako silně odstíněná jádra. Čím má prvek větší atomové číslo, tím více elektronů má, a tedy bude i více stíněn. Jádra různých prvků mají různé chemické posuny, které závisí do značné míry na sousedních atomech daných prvků v molekule a na jejich elektronovém okolí. Chemický posun  $\delta$  závisí také na teplotě a koncentraci měřeného vzorku.

Výpočet stínících konstant je velice obtížný vzhledem k tomu, že pro jejich výpočet je třeba podrobných údajů o elektronové hustotě a jejím rozložení jak v excitovaném, tak v základním stavu dané látky. Vzhledem k tomu, že v dnešní době je naměřeno velké množství spekter různých molekul, bylo přistoupeno k empirickému zkoumání faktorů ovlivňujících chemický posun. Empirický přístup k problematice chemického posunu je postaven na předpokladu, že stínící konstanta  $\sigma$  se skládá ze tří dílčích stínících konstant, kterými jsou: lokální stínící konstanta, stínící konstanta způsobená okolními skupinami a stínící konstanta způsobená rozpouštědlem.

Lokální stínící konstantou se obvykle uvažuje součet příspěvků diamagnetického  $\sigma_d$  a paramagnetického  $\sigma_p$ . Stínění daného jádra je způsobeno diamagnetickým příspěvkem, který zároveň působí v opačném směru než vnější magnetické pole. Zatímco paramagnetický příspěvek vnější magnetické pole zesiluje. Stínící konstanta způsobená okolními skupinami může mít jak kladné, tak záporné znaménko. Přibližně platí, že čím větší bude vzdálenost mezi dvěma atomy, tím větší bude i stínící konstanta způsobená okolím. Stínící konstanta způsobená rozpouštědlem může ovlivnit interakce mezi rozpuštěnou látkou a rozpouštědlem, mezi tyto interakce řadíme vodíkové můstky a sterické interakce. Vhodně zvoleným rozpouštědlem lze částečně ovlivnit chemické posuny signálů jednotlivých jader ve zkoumané látce. Výhodné je takové ovlivnění chemických posunů, které zajistí, aby se jednotlivé signály spektra nepřekrývaly.

#### 1.4.5 Interakční konstanty

Vedle chemických posunů jsou při interpretaci NMR spekter důležité interakční konstanty  $J$ . Interakční konstanty odpovídají vzdálenosti jednotlivých signálů v Hz v multipletech a formální zápis je následující:  ${}^nJ({}^aX, {}^bY)$ . Malé  $n$  označuje počet vazeb, malá  $a$  a  $b$  označují nukleonová čísla interagujících izotopů a  $X$  a  $Y$  jsou značky prvků. Jako příklad lze uvést  ${}^1J({}^{15}\text{N}, {}^1\text{H})$ , což odpovídá situaci, kdy existuje proton přímo vázaný na dusík, nebo  ${}^3J({}^1\text{H}, {}^1\text{H})$ , což odpovídá situaci, kdy existují tři vazby mezi dvěma vázanými vodíky. Štěpení signálů, tzv. splitting, způsobuje vzájemná interakce nestejných magnetických jader. Jsou-li tato magnetická jádra dostatečně blízko (tzn. nejsou vzdálena o více jak o 3-4 vazby), mohou se jejich jaderné spiny ovlivňovat. Toto ovlivnění je vzájemné, tedy pokud signál protonu A je štěpen protonem B, je signál protonu B štěpen protonem A. Tato vlastnost se nazývá spin-spinová interakce (spin-spin coupling). Velikost interakční konstanty se vyjadřuje v Hz a není závislá na velikosti vnějšího magnetického pole. V  ${}^1\text{H}$  NMR spektrech velikost spin-spinové interakční konstanty obvykle klesá s počtem interagujících vazeb mezi jádry. Z tohoto důvodu se dělí interakční konstanty na geminální H-C-H, označované  ${}^2J$ , dále vicinální, označované  ${}^3J({}^1\text{H-C-C-}{}^1\text{H})$ , a interakční konstanty dalekého dosahu  ${}^4J$  až po ojediněle  ${}^9J$ . Interakční konstanta může mít kladné nebo záporné znaménko dle toho, jakým směrem je ovlivňováno magnetické pole pozorovaného jádra. Určení znaménka interakční konstanty však vyžaduje podrobnou analýzu složitých spinových systémů. V rutinních NMR



spektrech se znaménko interakční konstanty nevyužívá a ze spekter vyčteme pouze její absolutní hodnotu. Obvykle jsou geminální interakce  $^2J$  záporné a jejich hodnoty jsou v rozmezí 0 až 20 Hz, ale v ojedinělých případech mohou dosáhnout až +40 Hz. Vicinální interakce  $^3J$  bývají kladné, obvykle v rozmezí 2 až 20 Hz, ostatní jsou pak menší a na větší vzdálenost nulové. [14]

#### 1.4.6 Relativní integrální intenzita

Relativní integrální intenzity v NMR spektrech umožňují vzájemně porovnávat počty magneticky ekvivalentních jader v magneticky neekvivalentních skupinách. NMR spektroskopie nepotřebuje používat standardy pro relativní určení koncentrací, protože odezvy signálů jsou proporcionální. Pokud jsou intenzity odpovídající jednomu protonu ve dvou rozdílných látkách stejné, znamená to, že **molární poměr** těchto látek je 1 : 1, pokud je poloviční, je **molární poměr** těchto látek 0,5 : 1, atd.

#### 1.4.7 $^1\text{H}$ NMR data a azo-hydrazo tautomerie

Standardní  $^1\text{H}$  NMR spektrum obsahuje základní informace o vodíkových atomech obsažených v molekule. Základní informací, kterou lze vyčíst, je počet signálů, který odpovídá počtu neekvivalentních atomů vodíku v měřené molekule. Lze pozorovat jemné štěpení signálů v důsledku existence interakčních konstant. [14]

Pozice signálů je popisována jejich chemickými posuny, udává se ve stupnici delta. Jednotkou této stupnice je miliontina pracovní frekvence spektrofotometru. [2] Chemický posun jako veličina je ovlivňován okolní elektronovou hustotou, která je závislá na okolním chemickém prostředí daného atomu. [14] Při studiu azo-hydrazo tautomerie je podstatná hodnota chemického posunu na atomu vodíku, který je střídavě vázán na atom dusíku v hydrazo skupině resp. na atom kyslíku u azo formy. Samotný posun tohoto vodíku ale nelze použít jako indikátor azo-hydrazo tautomerie. Je to dáno tím, že vodík je na povrchu molekuly ovlivňován solvatací a kruhovými proudy. Jak již bylo uvedeno výše, atom vodíku je zde vázán na atom dusíku, kde může docházet k jeho oscilaci. Pro určení azo-hydrazo tautomerie je nezbytné naměření interakčních konstant  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp}}$  a/nebo chemických posunů dusíku. Rozhodující je, zda daný přístroj je signál schopen změřit. [14]

Z hlediska moderní NMR spektroskopie jsou azobarviva malé molekuly, tedy menší než 500 Da. Analýza těchto molekul pomocí NMR by měla být snadná. Na druhou

stranu protony, stejně jako uhlíky, často rezonují ve velmi úzkých rozmezech. Použití poměrně silného magnetického pole pro měření NMR spekter je doporučeno z důvodu poskytování přesnějších výsledků. Zatímco  $^1\text{H}$  NMR signály v případě azobenzenu jsou snadno přiřaditelné, v případech, kdy je v molekule přítomen substituovaný azonaftalen je přiřazení signálů složitější a je třeba použít dvourozměrné (2D) NMR spektroskopie. [17]

Bylo navrženo mnoho metod pro stanovení množství azo formy a množství hydrazo formy u látek, které podléhají azo-hydrazo tautomerii. Všechny tyto metody jsou založeny na vhodné volbě **modelových sloučenin**, které se vyskytují buď pouze v azo formě nebo pouze v hydrazo formě. V případě měření spekter takovýchto sloučenin je pozorována na NMR pouze jedna sada signálů NMR. Bekárek a kol. navrhli [18] stanovení obsahu hydrazonové formy na základě spin-spinových interakčních konstant  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp.}}$ , kde  $\text{N}_\alpha$  je dusíkem pocházejícím z původního diazotovaného anilinu. Tato interakční konstanta je pro čisté azo sloučeniny 0 Hz. Pro čisté hydrazo sloučeniny se hodnota interakční konstanty  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  pohybuje v rozmezí 89–96 Hz. Pro sloučeniny s jednou intramolekulární vodíkovou vazbou je spin-spinová interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  rovna hodnotě 96 Hz a pro sloučeniny s více intramolekulárními vodíkovými vazbami je spin-spinová interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  v rozmezí 89–93 Hz. Procentuální zastoupení hydrazo formy udává vztah (1), ve kterém se v čitateli nachází experimentálně změřená spin-spinová interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp.}}$  a ve jmenovateli se nachází příslušná spin-spinová interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{H}}$  odpovídající 100 % hydrazolátce. Podílem těchto dvou spin-spinových interakčních konstant dostáváme azo-hydrazo poměr. [17]

$$\% \text{ hydrazo formy} = \frac{{}^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp.}}}{{}^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{H}}} \cdot 100 \quad (1)$$

#### 1.4.8 $^{13}\text{C}$ NMR data a azo-hydrazo tautomerie

Základní  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum, které je měřené širokopásmovým dekaplingem (cílem je potlačit interakce s protony a získat čárové spektrum), počtem svých signálů odpovídá počtu neekvivalentních uhlíkových atomů v uhlíkovém skeletu molekuly. Je překvapující, že NMR spektra uhlíku je vůbec možné měřit vzhledem k tomu, že nejvíce zastoupený izotop  $^{12}\text{C}$  nemá jaderný spin a jediný izotop uhlíku, který má jaderný spin, je izotop  $^{13}\text{C}$ , který je v přírodě zastoupen 1,1 %. Přibližně jen jedno

jádro ze sta jader uhlíku lze pozorovat pomocí NMR spektrometru. Tento problém s nízkým zastoupením uhlíku  $^{13}\text{C}$  byl překonán pomocí akumulace spekter tak, že je změřeno velké množství  $^{13}\text{C}$  NMR spekter, která jsou následně zprůměrována. Po zprůměrování se náhodný šum snižuje směrem k nule a signály jednotlivých atomů uhlíku jsou jasně patrné.[2]

Nejjednodušší využití  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopie je její použití při identifikaci jednotlivých druhů atomů uhlíku v molekule neznámé struktury. [2] Toto přiřazení pouze na základě jednorozměrného spektra je možno provádět jen u jednoduchých organických molekul. Jednoznačné přiřazení všech signálů v případě složitějších molekul není možné použitím této metody. Proto se přistupuje k použití dvourozměrného 2D NMR experimentu. 2D NMR spektra využíváme pro účely detailní analýzy organických sloučenin, např. i v situaci, kdy se náhodně překrývají 2 neinteragující signály se stejným chemickým posunem. [14]

$^{13}\text{C}$  NMR spektroskopii můžeme pozorovat uhlíkový skelet molekul barviv včetně funkčních skupin, které obsahují atom uhlíku. Obdobně jako v  $^1\text{H}$  NMR spektrech, tak i  $^{13}\text{C}$  NMR spektrech jsou chemické posuny v substituovaných azobenzenech snadno přiřaditelné. V závislosti na povaze a orientaci substituentů v barvivu, která vzniká při vnitřní rotaci kolem C-N vazby, by mohly být identifikovány různé konformery. [14]

#### **1.4.9 $^{15}\text{N}$ NMR data a azo-hydrazo tautomerie**

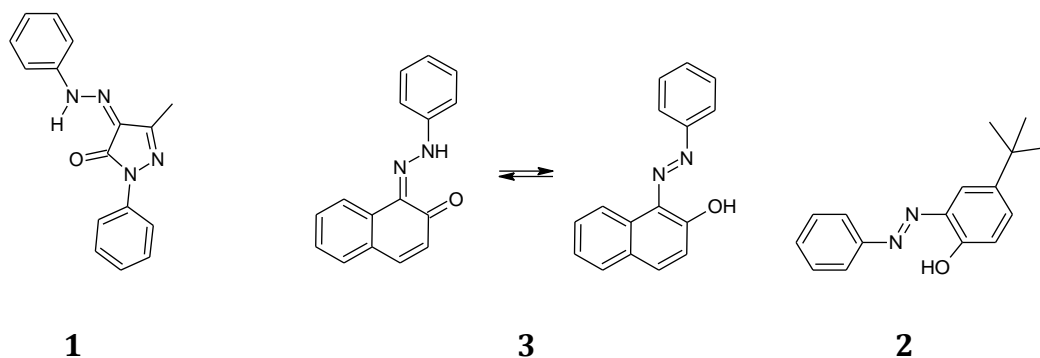
Azobarviva společného vzorce  $\text{XN} = \text{NY}$  vždy obsahují alespoň 2 atomy dusíku, které se vyskytují v azoskupině. Atomy dusíku se mohou vyskytovat i v jiných skupinách.  $^{15}\text{N}$  NMR spektroskopie je citlivá metoda pro studium chemické struktury azobarviv. [12] Limitujícím faktorem pro tuto metodu je přítomnost izotopu  $^{15}\text{N}$ , který je v přírodě zastoupen jen z 0,365 %. Nízké zastoupení izotopu  $^{15}\text{N}$  lze obejít použitím obohacených výchozích látek tímto izotopem. Citlivost  $^{15}\text{N}$  NMR měření může být zvýšena kromě použití obohacených látek o izotop  $^{15}\text{N}$  také použitím silnějšího magnetického pole nebo použitím metod nepřímé detekce. [17]

$^{15}\text{N}$  chemické posuny v nesymetricky substituovaných azobenzenech se liší jen mírně. Výraznější rozdíly mezi  $^{15}\text{N}$  chemickými posuny v barvivech nastávají prakticky pouze v jejich hydrazonové formě. Jako příklad látky, která se vyskytuje

pouze v azo formě, lze uvést sloučeninu (**2**) a jako příklad sloučeniny, která se vyskytuje pouze v hydrazo formě, lze uvést sloučeninu (**1**). Struktury látek (**1**) a (**2**) jsou znázorněny na Obrázku 9. Chemické posuny obou těchto látek jsou v Tabulce 1. [17]

**Tabulka 1:**  $^{15}\text{N}$  chemické posuny pro látky **1** a **2** v  $\text{CDCl}_3$  při různých teplotách

Teplota (K)	<b>1</b>		<b>2</b>	
	$\delta^{15}\text{N}_\alpha$	$\delta^{15}\text{N}_\beta$	$\delta^{15}\text{N}_\alpha$	$\delta^{15}\text{N}_\beta$
330	-205,7	-17,0	70,9	128,1
300	-205,2	-17,3	69,4	126,9
270	-205,4	-17,6	68,1	125,3
240	-204,6	-17,9	67,0	123,7



**Obrázek 9:** Modelové sloučeniny pro výpočet obsahu hydrazo formy (**1** a **2**) a reálný tautomerní systém (**3**).

Všechny látky v Obrázku 8 mají **intramolekulární vodíkovou vazbu**. Vliv teploty na  $^{15}\text{N}$  chemické posuny modelových látek **1** a **2** je relativně velmi malý. [17]

Atomy dusíku přítomné v azo-hydrazo tautomerním systému, u kterých lze očekávat změnu  $^{15}\text{N}$  chemickém posunu, odrážejí změny v azo-hydrazo rovnováze. Tento předpoklad formuloval Berrie et al., [19] který využil  $^{15}\text{N}$  chemické posuny NH /N atomů pro výpočet procent obsahu hydrazo formy. Berrie et. al. [19] nepřikládal dostatečný význam intramolekulární vodíkové vazbě, která má výrazný vliv na chemický posun. Touto systematickou chybou jsou zatíženy jeho výsledky. Chyba byla způsobena nevhodnou volbou modelové sloučeniny, která existuje zcela ve formě azolátky ale bez hydroxylové skupiny. Jako standartní sloučeniny byly zvoleny látky **1** a **2**. Látka, pro kterou byly na základě chemických posunů  $\delta^{15}\text{N}_\alpha$

vypočítány obsahy hydrazo formy, byla látka **3**. Množství hydrazo formy lze počítat jak z chemických posunů jak na dusíku  $N_{\alpha}$ , tak z chemických posunů na dusíku  $N_{\beta}$ . Oběma způsoby výpočtů dostaneme stejné výsledky, případně se tyto výsledky liší maximálně o 1 %. [17]

**Tabulka 2:** Závislost  $^{15}\text{N}$  chemických posunů na teplotě prostředí a s tím související obsah hydrazo formy ve sloučenině **3** (měřeno v  $\text{CDCl}_3$ )

Teplota (K)	$\delta^{15}\text{N}_{\alpha^a}$	zastoupení hydrazoformy (%)	$\delta^{15}\text{N}_{\alpha^a}$	zastoupení hydrazoformy (%)
330	-108,0	64,7	32,7	65,7
310	-116,9	67,8	28,0	68,7
290	-126,2	71,2	22,8	72,0
270	-137,4	75,3	17,0	75,8
250	-148,5	79,3	10,6	80,0
230	-158,2	82,9	4,7	83,9

<sup>a</sup> referenční látka: čistý  $\text{H}_3^{15}\text{NO}_2$

Pro výpočet procent hydrazonové formy použijeme vztah (2). [17]

$$\% \text{ hydrazo formy} = \frac{\delta^{15}\text{N}(2) - \delta^{15}\text{N}(3)}{\delta^{15}\text{N}(2) - \delta^{15}\text{N}(1)} \quad (2)$$

## **2 Cíl práce**

Cílem bakalářské práce byla příprava produktů kopulace diazoniových solí v alkalickém a kyselém prostředí na 3-aminonaft-2-ol, měření, přiřazení a analýza  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spekter a jejich využití k charakterizaci látek a ke studiu azo-hydrazo tautomerie.

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Výchozí látka

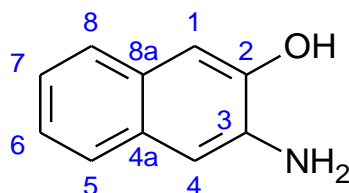
##### 3.1.1 3-aminonaft-2-ol

Označení: **V1**, komerční vzorek firmy Aldrich

Molekulová hmotnost: 159,2 g mol<sup>-1</sup>

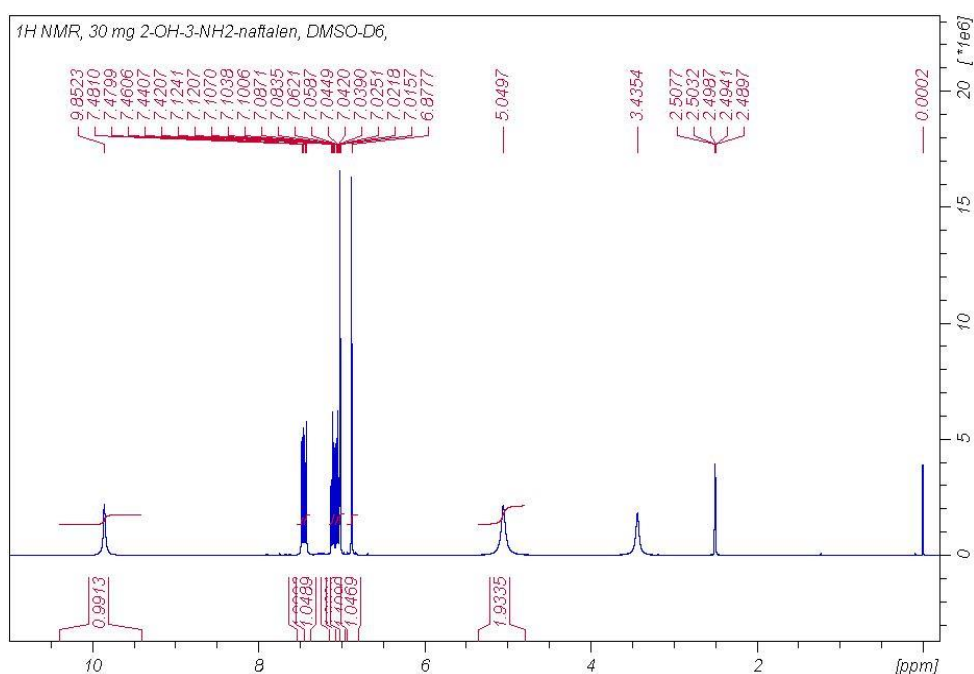
Sumární vzorec: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO

Strukturní vzorec:

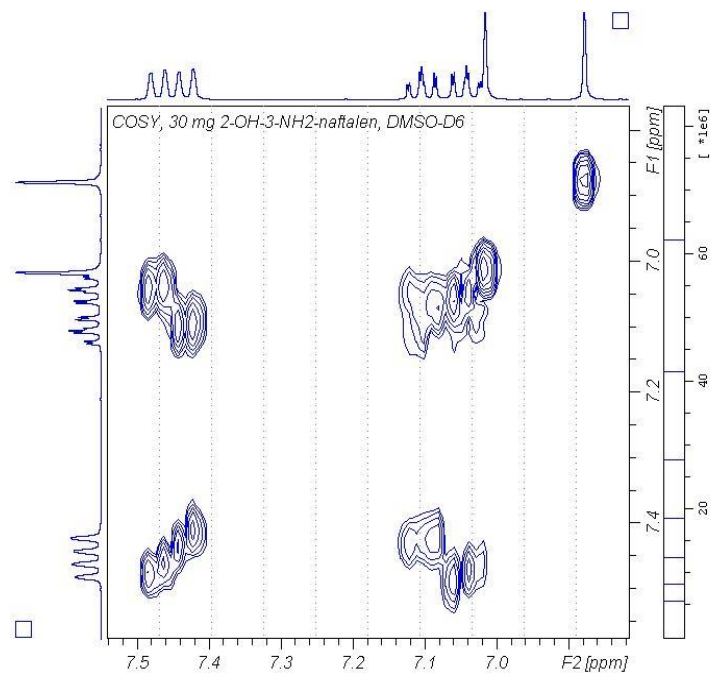


**Obrázek 10:** Strukturní vzorec výchozí látky **V1**

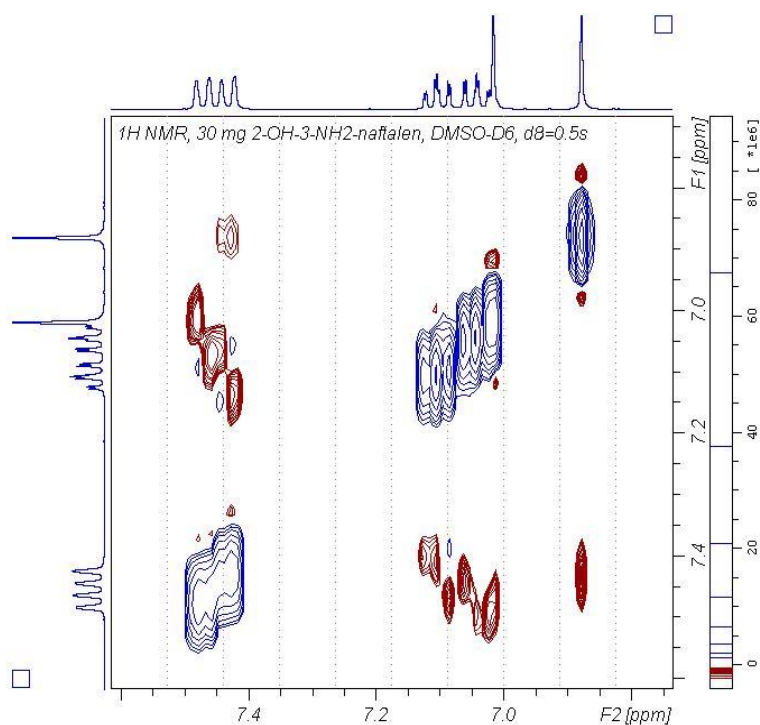
Charakteristika produktu: teplota tání: 229 – 230 °C, NMR data viz Tabulka 3



**Obrázek 11:** <sup>1</sup>H NMR spektrum látky **V1** v DMSO-*d*<sub>6</sub>

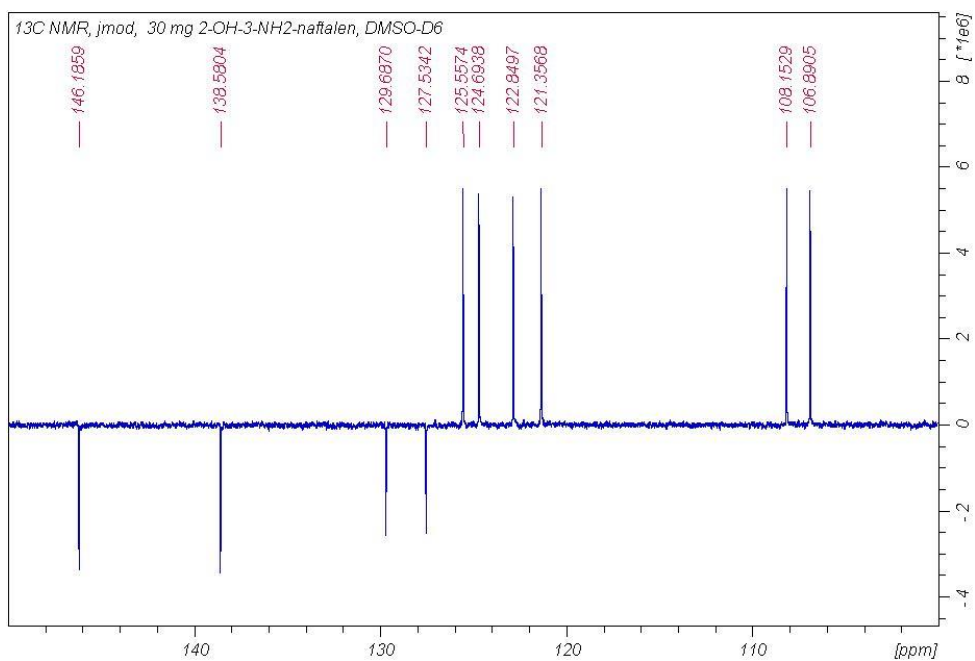


**Obrázek 12:** <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY spektrum látky V1 v DMSO-*d*<sub>6</sub>

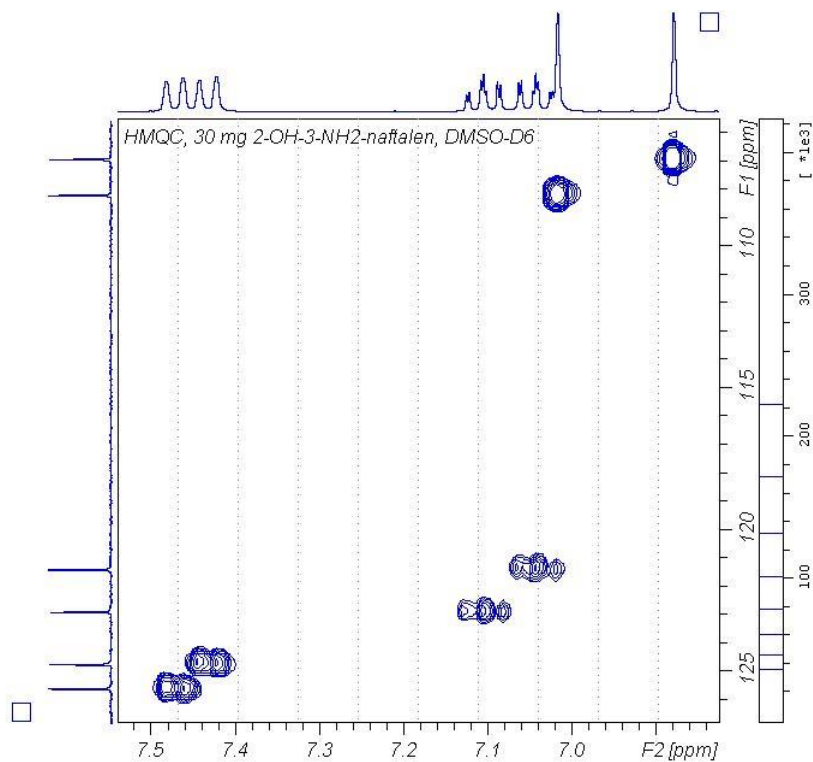


**Obrázek 13:** NOESY spektrum látky V1 v DMSO-*d*<sub>6</sub>(NOE signály jsou prezentovány v červené barvě)

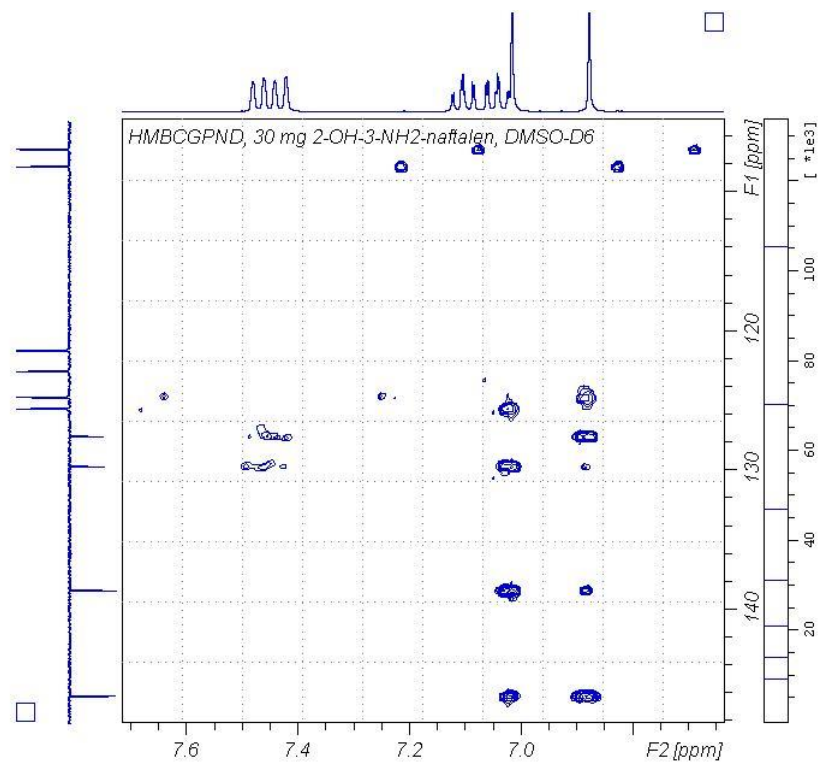




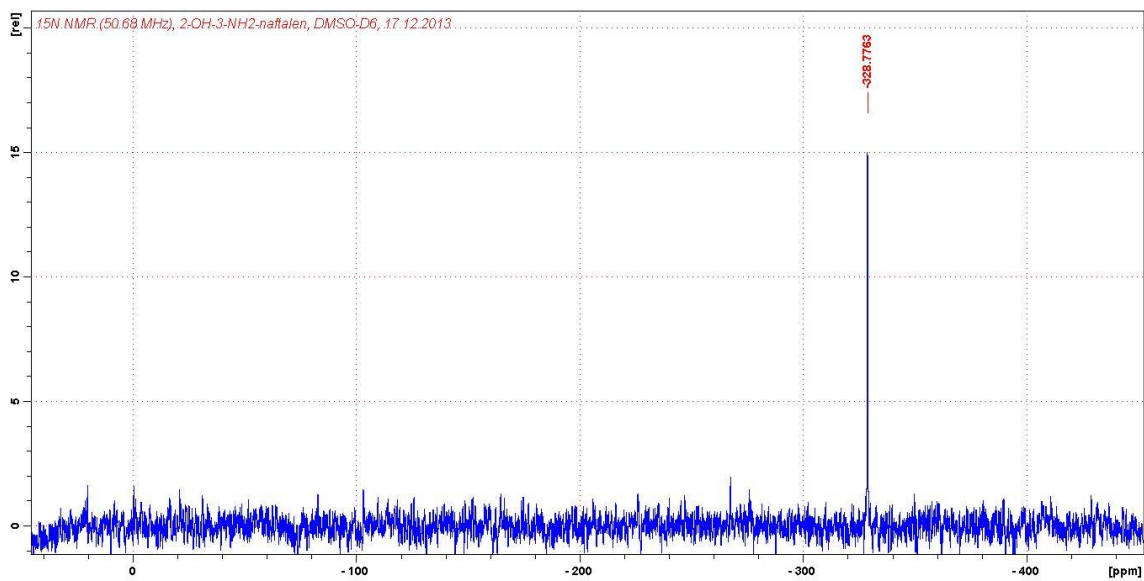
**Obrázek 14:** Část J-modulovaného  $^{13}\text{C}$  NMR spektra látky **V2** v  $\text{DMSO-}d_6$  (uhlíky typu =CH- mají pozitivní a uhlíky typu C mají negativní fázi).



**Obrázek 15:**  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  HMQC spektrum látky **V2** v  $\text{DMSO-}d_6$



**Obrázek 16:** <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC spektrum látky **V1** v DMSO-*d*<sub>6</sub>



**Obrázek 17:** <sup>15</sup>N NMR spektrum látky **V1** v DMSO-*d*<sub>6</sub>

**Tabulka 3:**  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemické posuny (ppm) látky **V1** v  $\text{DMSO-}d_6$

Číslo atomu	$\delta$ $^1\text{H}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$
1	6,88	108,2
2	- <i>a</i>	146,2
3	- <i>b</i>	138,6
4	7,02	106,9
4a	-	127,5
5	7,43	125,6
6	7,11	122,8
7	7,04	121,4
8	7,46	124,7
8a	-	129,7

*a*  $\delta(\text{OH}) = 9,91$ ; *b*  $\delta(\text{NH}_2) = 5,11$   $\delta(^{15}\text{N}) = -328,8$

Analogickým způsobem byla měřena a analyzována NMR spektra produktů **P1** – **P4**.

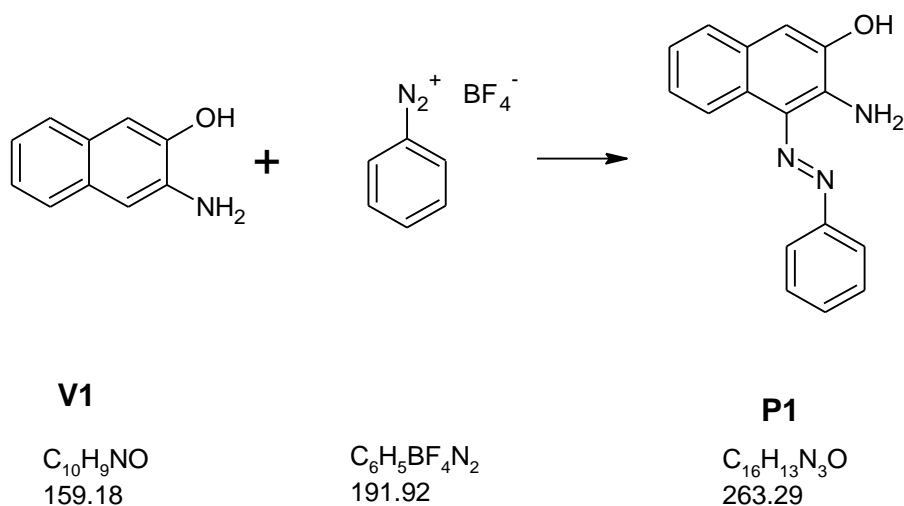
## 3.2 Připravené sloučeniny

### 3.2.1 3-Amino-4-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-2-ol

Označení: **P1**

Molekulová hmotnost:  $263,29 \text{ g mol}^{-1}$

Sumární vzorec:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$



**Obrázek 18:** Reakční schéma přípravy produktu **P1** za použití tetrafluoroborátu

Postup přípravy:

K 159.2 mg (1 mmol) 3-aminonaft-2-olu v 5 ml methanolu jsem za míchání přidal 191.9 mg (1 mmol) benzendiazonium tetrafluoroborátu (tetrafluoroborát poskytnul doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D. z Ústavu organické chemie Univerzity Pardubice) rovněž v 5 ml methanolu. Za stálého míchání se produkt reakce **P1** postupně vylučoval z reakční směsi. Metanol byl ze směsi volně odpařen. Surový produkt jsem zvážil (247,5 mg, 94% výtěžek). Surový produkt jsem krystalizoval z ethanolu.

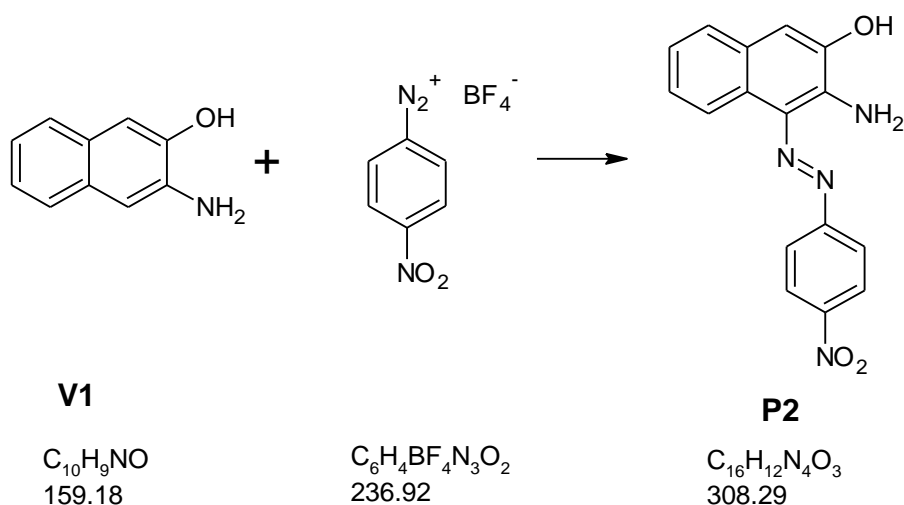
Charakteristika produktu: teplota tání: 156.0–158.0 °C a NMR spektra (Tab. 4).

### 3.2.2 3-Amino-4-[(E)-(4-nitrofenyl)diazenyl]naftalen-2-ol

Označení: **P2**

Molekulová hmotnost: 308,29 g mol<sup>-1</sup>

Sumární vzorec: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>



**Obrázek 19:** Reakční schéma přípravy produktu **P2** za použití tetrafluoroborátu

Postup přípravy:

Ke 159,2 mg (1 mmol) 3-aminonaft-2-olu v 7 ml methanolu jsem za míchání přidal 236,9 mg (1 mmol) 4-nitrobenzediazonium tetrafluoroborátu (tetrafluoroborát poskytnul doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D. z Ústavu organické chemie Univerzity Pardubice) rovněž v 7 ml methanolu. Za stálého míchání se produkt reakce **P2** postupně vylučoval z reakční směsi. Metanol byl ze směsi volně odpařen. Surový

produkt jsem zvažil (283,6 mg 92 % výtěžek). Surový produkt jsem dále krystalizoval z ethanolu.

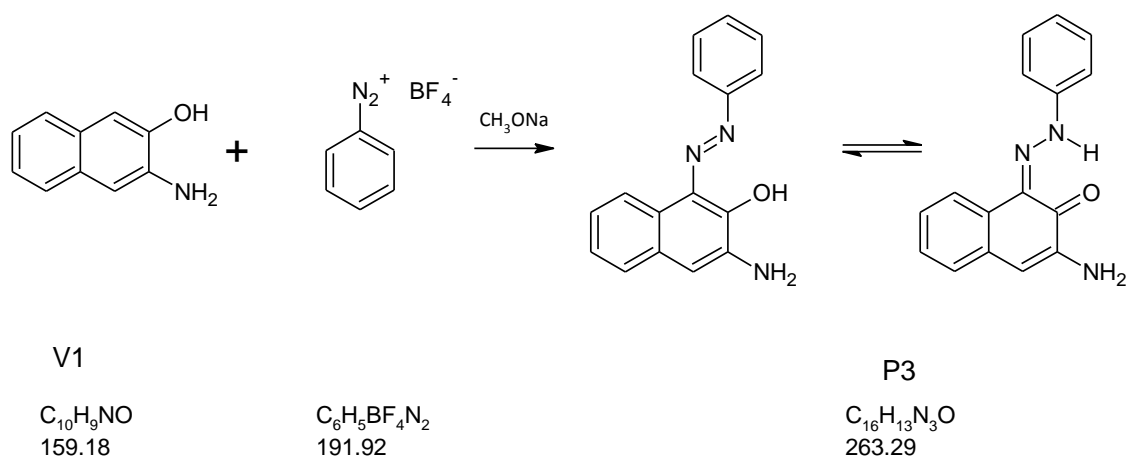
Charakteristika produktu: teplota tání: nad 295 °C rozklad a NMR spektra (Tab. 5).

### 3.2.3 3-amino-1-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-2-ol

Označení: **P3**

Molekulová hmotnost: 263,29 g mol<sup>-1</sup>

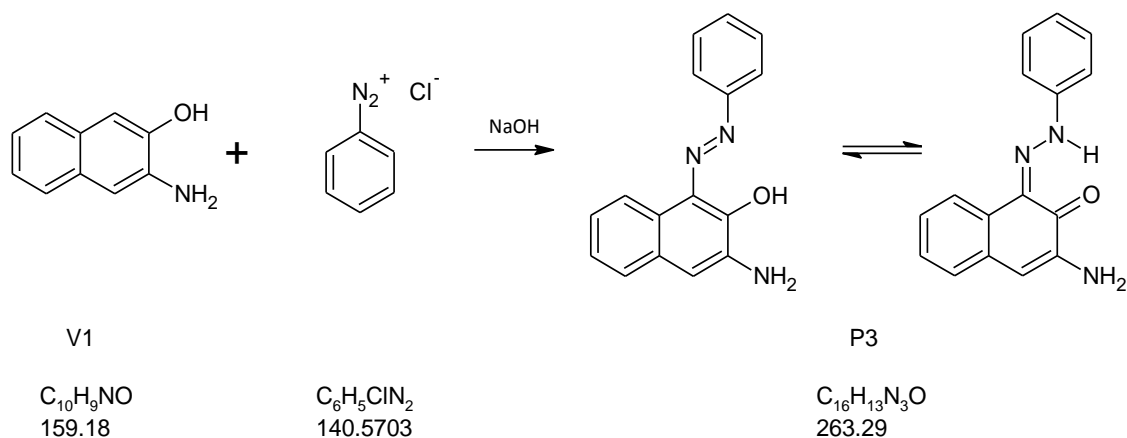
Sumární vzorec: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O



**Obrázek 20:** Reakční schéma přípravy produktu **P3** za použití tetrafluoroborátu

Postup přípravy A:

K 159.2 mg (1 mmol) 3-aminonaft-2-olu v 5 ml methanolu jsem za míchání přidal 191.9 mg (1 mmol) benzendiazonium tetrafluoroborátu rovněž v 5 ml methanolu. Směs stála 12 hodin a methanol byl odpařen. Podle <sup>1</sup>H NMR spektra reakce neproběhla podle naznačené rovnice a byla získána směs produktů, která nebyla dále analyzována.



**Obrázek 21:** Reakční schéma přípravy produktu **P3** za použití diazoniové soli

Postup přípravy B:

K 186 mg (2 mmol) anilinu jsem přidal 0,5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 1 ml vody. Po zahřátí a rozpuštění jsem vzniklý roztok ochladil ledovou lázní, za současného vyloučení drobných pevných podílů. Za stálého chlazení jsem přidával v průběhu 20 minut po malých částech 140 mg dusitanu sodného (2 mmol) a 1 ml vody. Nadále jsem vzniklou směs chladil po dobu minimálně deseti minut.

318,4 mg (2 mmol) 3-aminonaft-2-olu (**V1**) jsem rozpustil pomocí mikrovln ve vodném roztoku (25 ml) 80 mg hydroxidu sodného a 200 mg uhličitanu sodného. K tomuto roztoku jsem následně, za chlazení ledem, přidával připravenou diazoniovou sůl. Produkt reakce **P3** se začal vylučovat z reakční směsi. Po třech hodinách jsem jej odfiltroval a promyl destilovanou vodou. Usušený surový produkt jsem zvážil (447,6 mg, 85 % výtěžek). Pevný podíl jsem krystaloval z ethanolu.

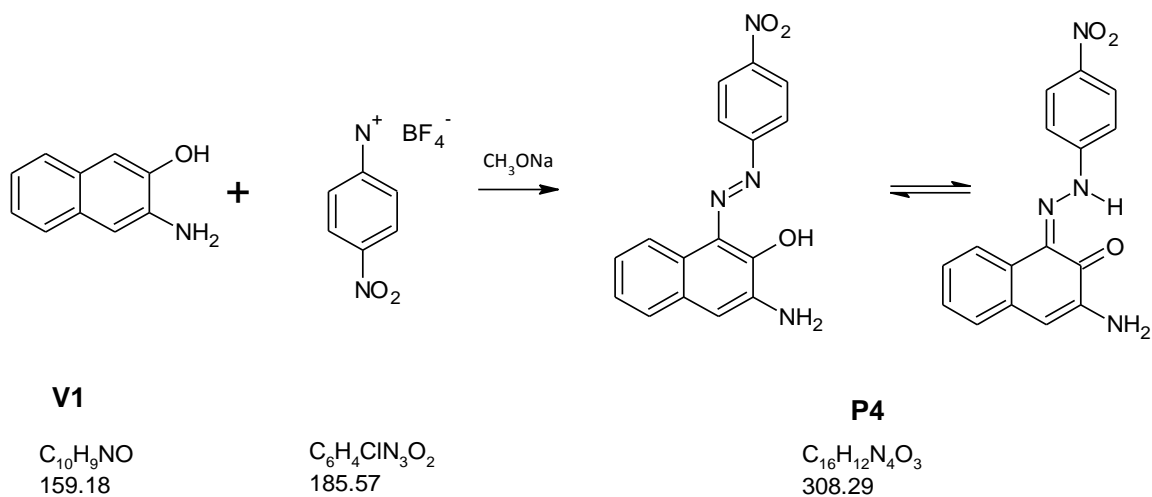
Charakteristika produktu: teplota tání: 181–183 °C a NMR spektra (Tab. 6).

### 3.2.4 3-amino-1-[(E)-(4-nitrofenyl)diazenyl]naftalen-2-ol

Označení: **P4**

Molekulová hmotnost: 308,29 g mol<sup>-1</sup>

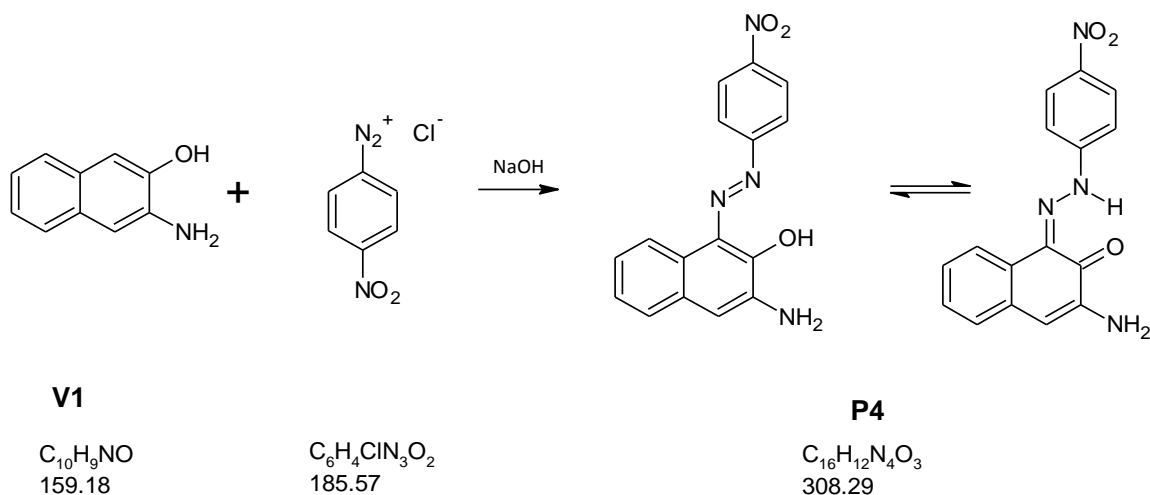
Sumární vzorec: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>



**Obrázek 22:** Reakční schéma přípravy produktu **P4** za použití tetrafluoroborátu

Postup přípravy A:

K 159,2 mg (1 mmol) 3-aminonaft-2-olu v 7 ml methanolu jsem za míchání přidal 236,9 mg (1 mmol) 4-nitrobenzediazonium tetrafluoroborátu rovněž v 7 ml methanolu. Směs stála 12 hodin a methanol byl odpařen. Podle <sup>1</sup>H NMR spektra reakce neproběhla podle naznačené rovnice a byla získána směs produktů, která nebyla dále analyzována.



**Obrázek 23:** Reakční schéma přípravy produktu **P4** za použití diazoniové soli

Postup přípravy B:

K 272 mg (2 mmol) 4-nitroanilinu jsem přidal 0,6 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 1 ml vody. Po rozpuštění za horka jsem do vzniklého roztoku přidal 1 g ledu. Roztok se intenzivně zchladí tak, aby se vytvořily drobné částice, s velkým povrchem, které jsou schopné diazotace. Do reakční směsi, za stálého chlazení v ledové lázni, jsem vzápětí rychle přidal roztok 140 mg (2 mmol) dusitanu sodného a 1 ml vody.

318,4 mg (2 mmol) 3-aminonaft-2-olu (**V1**) jsem rozpustil pomocí mikrovln ve vodném roztoku (25 ml) 80 mg hydroxidu sodného a 200 mg uhličitanu sodného. K tomuto roztoku jsem následně, za chlazení ledem, postupně přidával připravenou diazoniovou sůl. Produkt reakce **P4** se začal vylučovat z reakční směsi. Po třech hodinách jsem jej odfiltroval a promyl destilovanou vodou a usušil. Surový produkt jsem zvažil (538,1 mg, 89% výtěžek). Produkt jsem dále krystalizoval z ethanolu.

Charakteristika produktu: teplota tání: 285–288 °C a NMR spektra (Tab. 7).

### 3.3 NMR spektra a stanovení bodu tání

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spektra byla měřena na spektrometru Bruker Avance II 400 při 400,13 MHz pro  $^1\text{H}$ , 100,62 MHz pro  $^{13}\text{C}$  a 40,56 MHz pro  $^{15}\text{N}$ . Látky byly rozpuštěny v DMSO- $d_6$ .  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemické posuny jsou uvedeny v  $\delta$  stupnici (ppm) a byly vztaženy vůči centrálnímu signálu rozpouštědla ( $\delta = 2,50$  pro  $^1\text{H}$  a 39,5 pro  $^{13}\text{C}$ ).  $^{15}\text{N}$  chemické posuny jsou rovněž uvedeny v  $\delta$  stupnici (ppm) a byly vztaženy vůči

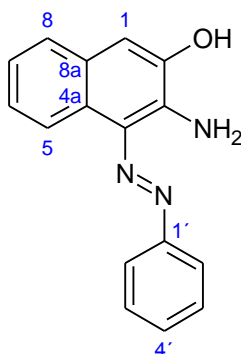


signálu nitromethanu umístěnému v koaxiální kapiláře ( $\delta = 0,0$ ). Všechny dvourozměrné (2D) experimenty (gradient-selected (gs)-COSY, NOESY, gs-HSQC, gs-HMQC, a gs-HMBC) byly měřeny s použitím software poskytnutého výrobcem spektrometru (TOPSPIN 3.2).

Body tání byly stanoveny na Koflerově bloku.

### 3.4 Výsledky a diskuse

Připravil jsem modelová azobarviva **P1–P4** a změřil jejich  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spektra. Přiřadil jsem  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  chemické posuny pomocí 2D NMR spekter. Strukturní vzorce s číslováním pro účely NMR a hodnoty  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemických posunů jsou uvedeny v následujících tabulkách:



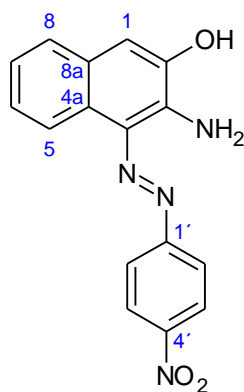
**Obrázek 24:** Strukturní vzorec sloučeniny **P1**

#### **3-amino-4-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-2-ol**

**Tabulka 4:**  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemické posuny (ppm) látky **P1** v  $\text{DMSO-}d_6$

Číslo atomu	$\delta \text{ } ^1\text{H}$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$
1	7,17	111,7
2	-	145,3
3	-	125,8
4	-	133,2
4a	-	126,5
5	8,63	120,8
6	7,25	122,6
7	7,35	123,2
8	7,61	126,2
8a	-	130,8
1'	-	153,4
2'	7,90	121,5
3'	7,53	129,5
4'	7,41	129,0

<sup>a</sup>  $\delta(\text{OH}) = 7,25$ ; <sup>b</sup>  $\delta(\text{NH}_2) = 10,61$

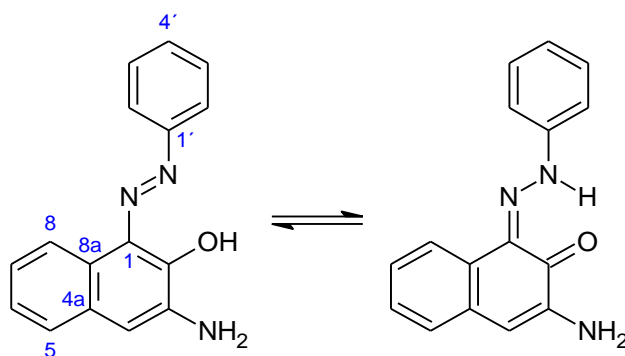


**Obrázek 25:** Strukturní vzorec sloučeniny **P2**

3-amino-4-[(E)-4-nitro-fenyldiazenyl]naftalen-2-ol

**Tabulka 5.**  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemické posuny (ppm) látky **P2** v  $\text{DMSO-}d_6$

Číslo atomu	$\delta$ $^1\text{H}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$
1	7,18	113,2
2	-	145,1
3	-	126,7
4	-	135,1
4a	-	126,8
5	8,61	120,8
6	7,28	122,6
7	7,38	123,9
8	7,60	126,5
8a	-	129,3
1'	-	157,3
2'	8,09	122,0
3'	8,37	125,2
4'	-	146,3

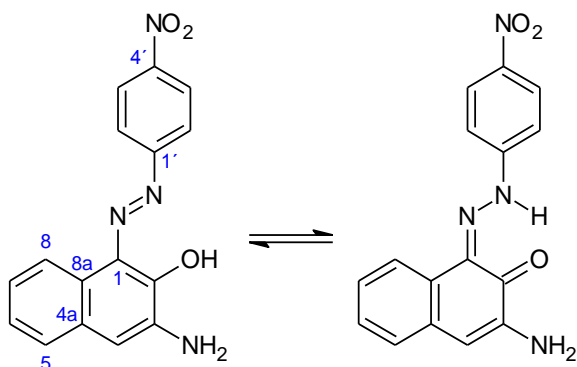


**Obrázek 26:** Struktura sloučeniny **P3**, 3-amino-1-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-2-ol

v rovnováze s (1Z)-3-amino-1-(2-fenylhydrazinyliden)naftalen-2(1H)-onem

**Tabulka 6:**  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemické posuny (ppm) látky **P3** v  $\text{DMSO-}d_6$

Číslo atomu	$\delta \text{ } ^1\text{H}$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$
1	-	129,0
2	-	171,8
3	-	141,3
4	6,77	112,1
4a	-	130,2
5	7,33	126,0
6	7,25	127,0
7	7,21	124,8
8	8,22	121,3
8a	-	127,5
1'	-	141,1
2'	7,76	117,3
3'	7,51	130,0
4'	7,28	126,4



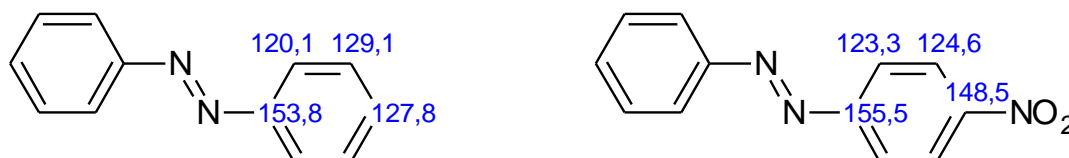
**Obrázek 27:** Struktura sloučeniny **P4**, 3-amino-1-[(E)-(4-nitrofenyl)diazenyl]-naftalen-2-ol v rovnováze s (1Z)-3-amino-1-[2-(4-nitro)fenylhydrazinylden]-naftalen-2(1H)-on

**Tabulka 7:**  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemické posuny (ppm) látky **P4** v  $\text{DMSO-}d_6$ 

Číslo atomu	$\delta$ $^1\text{H}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$
1	-	130,8
2	-	175,4
3	-	141,1
4	6,70	112,5
4a	-	131,1
5	7,28	125,9
6	7,28	128,0
7	7,20	124,7
8	8,18	121,9
8a	-	127,0
1'	-	147,8
2'	7,89	116,8
3'	8,30	125,7
4'	-	143,5

<sup>a</sup>  $\delta(\text{NH}_2) = 5,46$ ; <sup>b</sup>  $\delta(\text{OH}) = 15,52$

Dalším cílem práce bylo posoudit azo-hydrazo tautomerii. U látek **P1** a **P4** bylo nejprve provedeno srovnání s  $^{13}\text{C}$  NMR daty pro azobenzen (E-difenyldiazén) a 4-nitroazobenzen (E-4-nitrodifenyldiazén), tedy modelových azosloučeninách, kde se hydrazo tautomerie nemůže uplatnit. [20]. Uplatňují se tzv. substituční chemické posuny (SCS) nitroskupiny oproti vodíku.

**Obrázek 28:** Chemické posuny pro nesubstituovaný a substituovaný azobenzen

Po srovnání s naměřenými hodnotami  $^{13}\text{C}$  chemických posunů v **P1** (153,4, 121,5, 129,5 a 129,0) a **P2** (157,3, 122,2, 125,2 a 146,3) lze konstatovat, že látky **P1** a **P2** existují v rámci experimentální chyby jednoznačně jako pravé azosloučeniny.

U látek látky **P3** a **P4** lze ze zkušenosti očekávat existenci azo-hydrazo tautomerii, protože tento jev je velmi dobře dokumentován pro produkt kopulace diazoniových solí na naft-2-ol, který existuje převážně v hydrazonové formě. [9] Pro srovnání všech NMR dat ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  chemických posunů a  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ ) pro látky **P1–P4** byla připravena Tabulka 8.

**Tabulka 8:**  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  chemické posuny (ppm) a interakční konstanty  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$  (Hz) v látkách **P1** - **P4** v DMSO-d6

	<b>P1</b>		<b>P2</b>		<b>P3</b>		<b>P4</b>	
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
1	7,17	111,7	7,17	113,2	-	129,0	-	130,8
2	-	145,3	-	145,1	-	171,8	-	175,4
3	-	125,8	-	126,7	-	141,3	-	141,1
4	-	133,2	-	135,1	6,77	112,1	6,70	112,5
4a	-	127,0	-	126,8	-	130,2	-	131,1
5	8,63	120,8	8,61	120,8	7,32	126,0	7,29	125,9
6	7,25	122,6	7,28	122,6	7,24	127,0	7,29	128,0
7	7,35	123,2	7,38	123,9	7,21	124,8	7,20	124,7
8	7,61	126,2	7,60	126,5	8,21	121,3	8,18	121,9
8a	-	129,4	-	129,3	-	127,5	-	127,0
NH <sub>2</sub>	a	-304,9 <sup>b</sup> a <sup>c</sup>	a	-292,7 <sup>b</sup> a <sup>c</sup>	5,39	-328,6 <sup>b</sup> (86,0) <sup>c</sup>	5,47	-300,9 <sup>b</sup> a <sup>c</sup>
NO <sub>2</sub>	-	-	-	-11,3 <sup>a</sup>	-	-	-	-11,4 <sup>a</sup>
N <sub>α</sub>	-	64,6 <sup>b</sup>	-	43,5 <sup>b</sup>	16,13	-180,5 <sup>b</sup> (89,0) <sup>c</sup>	15,53	-204,1 <sup>b</sup> (96,6) <sup>c</sup>
N <sub>β</sub>	-	115,3 <sup>b</sup>	-	116,9 <sup>b</sup>	-	-7,7 <sup>b</sup>	-	-24,6 <sup>b</sup>
1'	-	153,3	-	157,3	-	142,7	-	147,8
2'	7,90	121,5	8,09	122,1	7,72	117,4	7,89	116,8
3'	7,55	129,5	8,37	125,3	7,51	130,3	8,30	125,7
4'	7,41	129,0	-	146,2	7,27	126,7	-	143,5

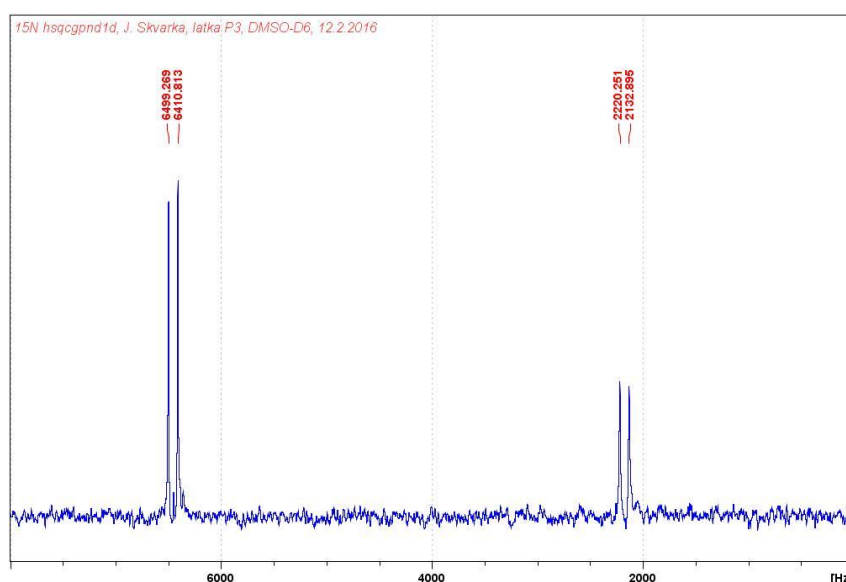
<sup>a</sup> Signál nebyl pozorován    <sup>b</sup> $\delta(^{15}\text{N})$     <sup>c</sup> $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$

Otázkou je, jakým způsobem tuto rovnováhu ovlivní přítomnost aminoskupiny v poloze 3 resp. hydroxylové skupiny v poloze 2.

V  $^{13}\text{C}$  NMR spektrech máme možnost azo-hydrazo tautomerii posoudit pomocí  $^{13}\text{C}$  chemických posunů skupiny C=O/C-OH a posunů fenylové skupiny. Po srovnání s výše uvedenými daty je rozdíl v hodnotách evidentní (141,1, 117,3, 130,0 a 126,4 pro látku **P3** a 147,8, 116,8, 125,7 a 143,5 pro látku **P4**). Ještě lépe je změnu vidět zvýšení hodnoty  $^{13}\text{C}$  chemických posunů skupiny C=O/C-OH: v produktu **P3** je hodnota 171,5 a v látce **P4** dokonce 175,4 ppm, čili posunutá směrem k hodnotám blížícím se odpovídajícím posunům karbonylů v chinonech (ca 182,0–185,0). Vhodné je srovnat hodnoty s výchozí látkou, kde  $^{13}\text{C}$  chemický posun skupiny C-OH je jen 146,2 ppm.

Absolutní hodnoty těchto chemických posunů by byly ještě větší, ale jsou ovlivněny tzv.  $^{13}\text{C}$  substitučním posunem (SCS) aminoskupiny, který působí tak, že hodnoty ovlivňuje takto: např. u anilinu vs. benzenu jsou změny chemických posunů následující: +18,2 (ipso), -13,4 (ortho), 0,8 (meta) a -10,0 (para). Jinými slovy, pokud je přítomná aminoskupina,  $^{13}\text{C}$  chemický posun uhlíku nesoucího aminoskupinu se výrazně zvýší, zatímco  $^{13}\text{C}$  chemický posun sousedního uhlíku se naopak výrazně sníží. Analogická data lze vypočítat pro  $^{13}\text{C}$  chemické posuny např. v anilinu a 4-nitroanilinu.

Ještě efektivnější metodou k charakterizaci azo-hydrazo tautomerie je použití interakčních konstant  $^1J(^{15}\text{N},\text{H})$  a  $^{15}\text{N}$  chemických posunů.



**Obrázek 29:** 1D  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC spektrum produktu **P3**

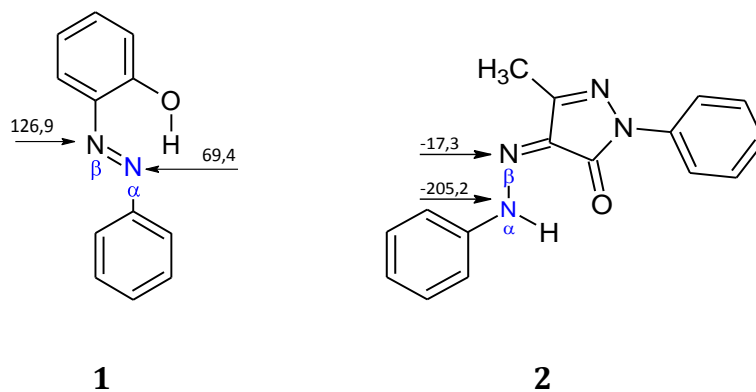
Na Obrázku 24 je ukázáno 1D  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC spektrum produktu **P3**, ze kterého lze odečíst interakční konstanty  $^1J(^{15}\text{N}, \text{H})$  pro tautomerní NH skupinu a skupinu  $\text{NH}_2$ . Měření bylo provedeno z přirozeného zastoupení izotopu  $^{15}\text{N}$  (jen 0,365 %). Ve spektru jsou potlačeny veškeré protonové signály s výjimkou těch, které jsou vázány na izotop  $^{15}\text{N}$ , to znamená, že je potlačeno 99,635 % intenzit protonových signálů vázaných na izotop  $^{14}\text{N}$  a jsou potlačeny veškeré signály vázané na atomy uhlíku.

Interakční konstanty  $^1J(^{15}\text{N}, \text{H})$  u látek **1** a **2** byly nulové, což potvrzuje, že se jedná o azo sloučeniny. Hodnota pro látku **P3** činila 89,0 Hz a pro látku **P4** činila 96,6 Hz.

Pro posouzení procentuálního zastoupení hydrazo formy ve sloučeninách **P3** a **P4** jsem využil metodu navrženou Bekárkem a kol. [18], kteří navrhli stanovení obsahu hydrazonové formy na základě spin-spinových interakčních konstant  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp}}$ .  $\text{N}_\alpha$  je dusíkem pocházejícím z původního diazotovaného anilinu. Tato interakční konstanta je pro čisté azo sloučeniny 0 Hz. Pro čisté hydrazo sloučeniny je interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  89,9–96 Hz. Pro sloučeniny s jednou intramolekulární vodíkovou vazbou je spin-spinová interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H}) = 96$  Hz a pro sloučeniny s více intramolekulárními vodíkovými vazbami je spin-spinová interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H}) = 89,9\text{--}93$  Hz. [12] Interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  pro látku **P3** činí 89,0 Hz a tím byl potvrzen předpoklad, že produkt **P3** je převážně přítomen v hydrazo formě. Interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  pro látku **P4** činí 96,9 Hz. Lze tedy vyvodit obdobný závěr jako u sloučeniny **P3**, tedy že se sloučenina **P4** převážně nachází v hydrazo formě. Kvantifikování azo-hydrazo tautomerie není exaktně matematickou záležitostí, jedná se spíše o velmi kvalifikovaný odhad, a to především v případech, kdy obsah hydrazonové formy se blíží 100 %, což je obecný problém všech analytických metod, vezmeme-li v úvahu, že u každého měření existuje experimentální chyba. [17]

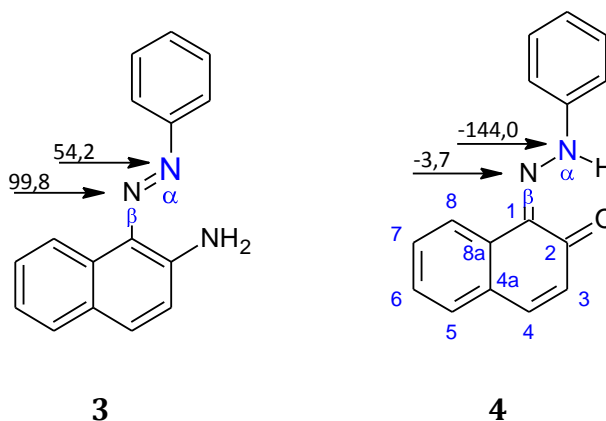
Měření  $^{15}\text{N}$  NMR chemických posunů představuje nejcitlivější metodu pro kvalifikovaný odhad azo-hydrazo tautomerie, protože rozdíly hodnot  $^{15}\text{N}$  chemických posunů jsou větší než u interakčních konstant  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$ . Navíc existují dvě sady dusíkových dat pro dusíky v poloze alfa a beta, které umožňují „vnitřní“ kontrolu.

Pro porovnání a posouzení azo-hydrazo tautomerie byly jako modelové sloučeniny zvoleny sloučeniny **1** a **2**, a to vzhledem k tomu, že sloučenina **1** je modelová pravá azo sloučenina (100 % ve formě azo). Sloučenina **2** je modelová pravá hydrazo sloučenina (je 100 % v hydrazo formě). [17]

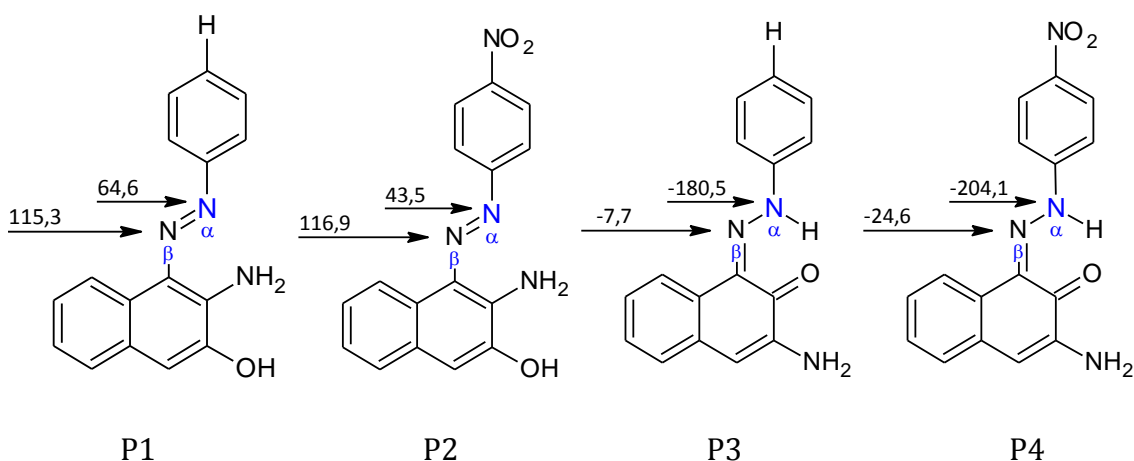


**Obrázek 30:**  $^{15}\text{N}$  chemické posuny v modelových sloučeninách **1** a **2**

V literatuře [11] byly nalezeny  $^{15}\text{N}$  chemické posuny dusíků pro látky **3** a **4**, které jsou strukturně velmi blízké výsledným produktům **P1** – **P4**.



**Obrázek 31:**  $^{15}\text{N}$  chemické posuny v modelových sloučeninách **3** a **4**



**Obrázek 32:**  $^{15}\text{N}$  chemické posuny v produktech **P1** – **P4**



Při porovnání chemických posunů pro atom  $N_\beta$  látky **3** a látky **P1** je rozdíl jejich hodnot zanedbatelný. Pokud porovnáme i chemické posuny  $N_\alpha$ , opět pro látku **3** a látku **P1**, je rozdíl těchto chemických posunů 10,4 ppm, tento rozdíl lze označit za prakticky bezvýznamný vzhledem k rozsahu  $^{15}\text{N}$  chemických posunů. Vzhledem k těmto zjištěním lze opět prohlásit, že látka **P1** existuje v azo formě.

Analogicky lze identifikovat i výslednou formu látky **P2**, která má oproti látce **P1** navíc nitroskupinu, která rovněž ovlivňuje  $^{15}\text{N}$  chemické posuny prostřednictvím substitučních chemických posunů (SCS).

Pro kvantifikaci obsahu hydrazo formy u látky **P3** jsem vyšel z porovnání chemických posunů  $N_\alpha$  a  $N_\beta$  čisté hydrazo sloučeniny **2**, čisté azo sloučeniny **1**, a produktu **P3**.

Pro výpočet procent hydrazonové formy jsem použil vztah (2). [17]

$$\% \text{ hydrazo formy} = \frac{\delta^{15}\text{N}(2) - \delta^{15}\text{N}(P3)}{\delta^{15}\text{N}(2) - \delta^{15}\text{N}(1)} \quad (2)$$

Pro dusíky  $N_\alpha$  jsem vypočítal obsah hydrazonové formy  $(69,4 - (-180,2)) / (69,4 - (-205,2)) = (249,6 / 274,6) = 90,9 \%$  a pro dusíky  $N_\beta$  obsah hydrazonové formy je  $(126,9 - (-7,7)) / (126,9 - (-17,3)) = (134,6 / 144,2) = 93,3 \%$ .

Když se ještě vrátíme k hodnotě interakční konstanty, použijeme následující vzorec

$$\% \text{ hydrazo formy} = \frac{{}^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{exp.}}{{}^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_H} \cdot 100 \quad (1)$$

$89,0 / 96,0 = 92,7 \%$ . Ze srovnání obsahu hydrazonových forem je zjevné, že hodnoty jsou ve výjimečně dobré shodě.

Analogicky můžeme charakterizovat i sloučeninu **P4**. Změřená interakční konstanta  ${}^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  je 96,8 Hz, což je dokonce nepatrně větší než výše uvedená mezní hodnota 96 Hz, stejně tak hodnota posunu dusíku  $N_\beta$ , což lze přisoudit vlivu nitroskupiny. Látka **P4** lze považovat za látku 100 % existující v hydrazonové formě.

## Závěr

Připravil jsem čtyři modelová azobarviva **P1-P4**, která doposud nebyla popsána v literatuře, a změřil jejich  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spektra. Přiřadil jsem všechny chemické posuny pomocí 1D a 2D NMR experimentů.

Zjistil jsem, že pokud kopulace proběhla v neutrálním prostředí do polohy 4, lze konstatovat, že látky **P1** a **P2** existují v dimethylsulfoxidu v rámci experimentální chyby jednoznačně jako pravé azosloučeniny a přítomnost hydroxylové skupiny v poloze 2 oproti situaci v analogických látkách bez této hydroxylové skupiny na tomto faktu nic nezměnila.

Naopak látky **P3** a **P4** připravené kopulací v alkalickém prostředí do polohy 1 existují v dimethylsulfoxidu v rámci experimentální chyby jednoznačně téměř kompletně jako hydrazosloučeniny a přítomnost aminoskupiny v poloze 3 obsah hydrazonové formy zvýšila oproti situaci v analogických látkách, kde tato aminoskupina přítomná není.

## Seznam použité literatury

- [1] FILIPI, J.; ŠRÁMEK, J.: *Základy chemie barviv*. 1. vyd. Pardubice: Dům techniky ČSVTS v Pardubicích, 1968. 174 s. ISBN neuvedeno.
- [2] MCMURRY, J.: *Organická chemie*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2007. 1176 s. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [3] ZOLLINGER, H.: *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 3rd. rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 637 s. ISBN 3906390233.
- [4] AMIANTOV, N.I.: *Chemie a technologie meziproduktů a barviv*. 1. vyd. Praha: Průmyslové vydavatelství, 1952. 284 s. ISBN neuvedeno.
- [5] BORODKIN, V.F.: *Chemie organických barviv*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 368 s. Typové číslo L16-B3-IV-41f/62140.
- [6] ČERVINKA, O.; DĚDEK, V.; FERLES, M.: *Organická chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1970. 1072 s. Typové číslo L16-C3-IV-51/67639/III.
- [7] LYČKA, A.; KOLONIČNÝ, A.; ŠIMŮNEK, P.; MACHÁČEK, V.: *Synthesis of some arylazonaphthols in an ionic liquid, Dyes Pigm. 2007, 72, s. 207-211*
- [8] ARIENT, J.: *Přehled barviv*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1968. 268 s. Typové číslo L16-B2-IV-41/6631/XII.
- [9] GORDON, P.F.; GREGORY, P.: *Organic Chemistry in Colour*. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 309 s. Bestellnummer 763 242 7.
- [10] CHRISTIE, R.M.: *Colour Chemistry*. 1. vyd. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001. 208 s. ISBN 0-85404-573-2.
- [11] LYČKA, A.: Multinuclear NMR of Azo Dyes and Their Metal Complexes. In: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 2000, s. **42**, 1.
- [12] LYČKA A., JIRMAN J., MUSTROPH H.: *<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR spectra of some anthracenedione phenylhydrazones*. In: *Dyes and Pigments*. 1995, s. **28**, 207

- [13] KALHOUS, V.: *Základy fyzikálně chemických metod*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1975. 480 s. ISBN neuvedeno.
- [14] BÖHM, S.; SMRČKOVÁ – VOLTROVÁ, S.: *Strukturní analýza organických sloučenin*. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 1995. 152 s. číslo publikace 95-160-31/95.
- [15] HOLÍK, M.: *NMR spektroskopie pro chemiky*. 2. vyd. Brno: Univerzita J. E. Purkyně, 1975. 108 s. číslo 55-042-75.
- [16] ATKINS, P; DE PAULA, J.: *Fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. 944 s. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [17] LYČKA, A.: *Multinuclear NMR of Azo Dyestuffs*. In: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 1993, 26, s. 247 - 278.
- [18] BEKÁREK V.; ROTHSCHHEIN K.; VETEŠNÍK P.; VEČEŘA M.: *Estimation of azo-hydrazo tautomeric equilibrium of ortho-hydroxy azo compounds by NMR*. In: *Tetrahedron Lett.* 1968, 3711, 1.
- [19] BERRIE A.H.; HAMPSON P.; LONGWORTH S.W.; MATHIAS A.: *Tautomerism in 1-phenylazo-2-naphthols by use of nitrogen-14 nuclear magnetic resonance*. In: *J. Chem. Soc. B.* 1968, s. 1308.
- [20] LYČKA A.: *Carbon-13 and nitrogen-15 NMR spectra of cis and trans azobenzene and 4-mono substituted and 4,4'- disubstituted trans azobenzenes*. In: *Coll. Czech. Chem. Commun* 1982, 47, s. 1112-1120.